

## ELECTRON-BEAM PROCESSED FILMS FOR MICROELECTRONICS STRUCTURES

Patent Number: WO9700535  
Publication date: 1997-01-03  
Inventor(s): FORESTER LYNN; KYU-CHOI DONG; HENDRICKS NEIL H  
Applicant(s): ALLIED SIGNAL INC (US)  
Requested Patent: ☐ WO9700535  
Application Number: WO1996US08678 19960604  
Priority Number(s): US19950000239P 19950615; US19960652893 19960523  
IPC Classification: H01L21/316; H01L21/3105  
EC Classification: H01L21/3105, H01L21/312B2  
Equivalents: ☐ EP0834193 (WO9700535), JP11506872T  
Cited Documents: US4222792; US4596720; EP0647965; EP0334051

### Abstract

An improved method for producing substrates coated with dielectric films for use in microelectronic applications wherein the films are processed by exposing the coated substrate surfaces to a flux of electron beam. Substrates cured via electron beam exposure possess superior dielectric properties, density, uniformity, thermal stability, and oxygen stability.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平 11-506872

(43) 公表日 平成11年(1999)6月15日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

G

21/027

P

21/316

21/30 5 4 1 Z

審査請求

有

予備審査請求

有

(全51頁)

(21) 出願番号 特願平9-503125  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)6月4日  
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)12月15日  
(86) 国際出願番号 PCT/US96/08678  
(87) 国際公開番号 W097/00535  
(87) 国際公開日 平成9年(1997)1月3日  
(31) 優先権主張番号 60/000, 239  
(32) 優先日 1995年6月15日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(31) 優先権主張番号 08/652, 893  
(32) 優先日 1996年5月23日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

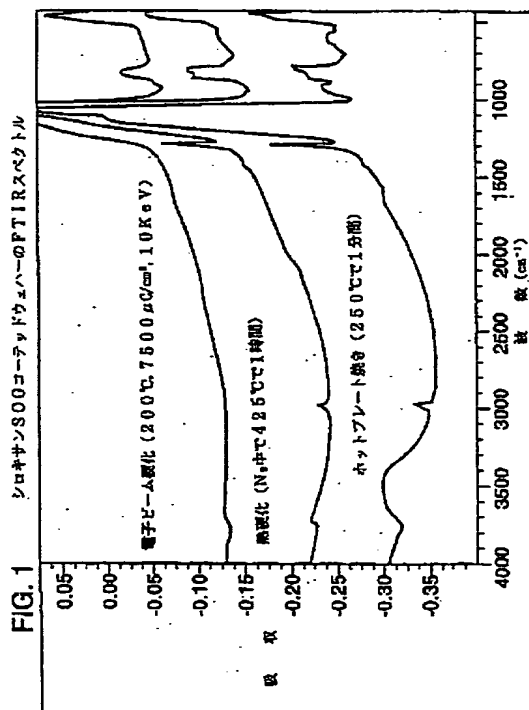
(71) 出願人 アライドシグナル・インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07962  
-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロ  
ード 101, ビー・オー・ボックス 2245  
(72) 発明者 フォレスター, リン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州95124,  
サン・ノゼ, グナー・ドライブ 2233  
(72) 発明者 ヘンドリックス, ニール・エイチ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州95370-  
0379, ソノラ, ハビタット・トレイル 1  
6525  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロエレクトロニクス構造体用電子ビーム加工膜

(57) 【要約】

マイクロエレクトロニクス用途に使用するための誘電膜でコートされた支持体を製造する方法であって、該コート支持体表面を電子ビームの束に曝すことにより該膜が加工される方法。電子ビーム曝露により硬化された支持体は、優れた誘電特性、密度、均一性、熱安定性、及び酸素安定性を有する。



**【特許請求の範囲】**

1. 支持体上に誘電性物質を硬化させる方法であって、
  - (a) 前記支持体の表面に誘電性物質を適用すること；及び
  - (b) 前記誘電性物質を、該誘電性物質を膜に硬化するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すことを含む方法。
2. 前記誘電性物質が、シリケート、ホスホシリケート、シロキサン、ホスホシロキサン、又はそれらの混合物を含んでなる、請求項2の方法。
3. 前記誘電性物質が、前記電子ビーム照射への暴露の前に、シロキサンを含んでなり、該シロキサンが、約1～約10の炭素原子を有するアルキル基、約4～約10の炭素原子を有する芳香族基、約4～約10の炭素原子を有する脂肪族基、又はそれらの混合物を含む有機基を、前記シロキサンの全重量を基準として約2～約90％有する、請求項2の方法。
4. 前記誘電性物質が約25～約400℃の温度で硬化される、請求項1の方法。
5. 前記誘電性物質が約10～約200ミリの圧力で硬化される、請求項1の方法。
6. 前記支持体が、酸素、アルゴン、窒素、ヘリウム及びそれらの混合物からなる群から選択されるガスの存在下で電子ビーム照射に曝される、請求項1の方法。
7. 請求項1の膜の少なくとも1の層でコートされた支持体。
8. 請求項7の支持体を含有するマイクロエレクトロニック装置。
9. 化学蒸着物質でコートされた支持体をアニーリングする方法であって、
  - (a) 該支持体の表面に化学蒸着物質を適用すること；及び
  - (b) 該化学蒸着物質を、該化学蒸着物質を膜にアニーリングするのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すことを含む方法。
10. 前記化学蒸着物質が、プラズマ促進テトラエチルオルトシリケート、シ

ラン基剤酸化物、ボロン-ホスホシリケートガラス、ホスホシリケートガラス、窒化物、無水物膜、オキシ窒化物、テトラエチルオルトシランからのボロホスホガラス、又はそれらの混合物を含んでなる、請求項9の方法。

11. 前記化学蒸着物質が、前記支持体に、テトラエチルオルトシリケートと酸素の混合物、又は酸素、シラン及び場合によりジボランの混合物、ホスフィン、及び亜酸化窒素を含んでなるガスの存在下で適用される、請求項9の方法。

12. 請求項9の膜の少なくとも1の層でコートされた支持体。

13. 請求項12の支持体を含有するマイクロエレクトロニック装置。

14. 支持体上に超薄膜酸化物又は窒化物を生長させる方法であって、該支持体の表面を気体状態にある物質の存在下及び該物質をイオン化するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝して、該支持体の該表面上で酸化又は窒化反応を促進することを含む方法。

15. 前記支持体がガリウム砒素又はシリコンを含んでなる、請求項14の方法。

16. 前記物質が、酸素、アンモニア、窒素、亜酸化窒素、及びガスの形の反応生成物又はそれらの混合物、昇華した固体又は気化した液体を含んでなる、請求項14の方法。

17. 請求項14の膜の少なくとも1の層でコートされた支持体。

18. 請求項17の支持体を含有するマイクロエレクトロニック装置。

19. 前記支持体がシリコンウェハーである、請求項1の方法。

**【発明の詳細な説明】****マイクロエレクトロニクス構造体用電子ビーム加工膜****関連出願への言及**

この出願は、1995年6月5日に出願された米国特許出願第60/000,239号の一部継続出願であり、該出願は、参照により本明細書中に組み入れられるものとする。

**発明の背景****1. 発明の分野**

本発明は、集積回路（IC）のようなマイクロエレクトロニクス構造体用電子ビーム加工膜に関する。より特定的には、この発明は、そうした膜を加工する方法の改良法であって、そのうちの幾つかは低い誘電率と低い湿潤腐蝕速度しか有さない均一で密な膜をもたらす方法に関する。

**2. 発明の背景**

マルチチップモジュール、印刷回路板、高速論理装置、平面パネルディスプレイ、集積回路、及び他のマイクロエレクトロニクス装置のような種々の装置は、堆積された又はスピノン（spin-on）された誘電膜を必要とする。

そのような望ましい膜を支持体上に生成させるために広く用いられている1つの技術は、350～900℃の温度で約1時間熱アニーリング又は熱硬化することを包含する。AlliedSignal Inc. により出版された“Spin/Bake/Cure/Procedure for Spin-On-Glass Materials for Interlevel and Intermetal Dielectric Planarization”（1994）（熱で硬化されたスピノンされた膜）及び Kern, W., “Deposited Dielectrics for VLSI,” 8 (7) Semiconductor International 122 (July 1985) [Kern] ; Gorczyca, T.B. ら, “PECVD of Dielectrics,” 8 (4) VLSI Electronics Microstructure Science (New York 1984) [Gorczyca] ; 及び Mattson, B., “CVD Films for Interlayer Dielectrics,” Solid State Technology 60 (Jan. 1980) [Mattison] （熱でアニーリングされた化学蒸着（chemical vapor deposited, CVD）膜）を参照のこと。しかしながら、熱加工法には幾つかの

欠点が伴う。

スピノンガラス膜 (spin-on glass, SOG) を支持体上にスピノンする場合には、シロキサン型 SOG は酸素プラズマにより損傷を受け易い。続く IC 加工の間、酸素プラズマにより損傷を受けた SOG は水分のガスを発生しがちとなり、このことが電氣的及び機械的信頼性の欠如を招く。加えて、熱で硬化した SOG の酸素プラズマに対する不安定さは、離層のような製造上の困難性だけでなく、気孔度の増加、収縮率の増加、及び平坦性 (planarization) の乏しさのような最終製品における物理的、機械的及び外観的欠陥の原因ともなる。

第2に、シリケート SOG を硬化するのにそのような高温を使用すると、シリサイドの酸化又は劣化も起こる。これは、しばしば、シリサイドの劣化又はその先の IC の浅いドーパントプロファイルの劣化による装置の欠陥を招く。更に、この酸化された表面層の存在は、抵抗を増加させるか又はシリサイドに対する電氣的接触を無くしてしまうことにより並びにトランジスタ間の連絡の劣化の原因となることにより、その IC の全体的な電氣的性能を害する。

支持体を CVD 膜でコートする用途では、その CVD 膜の品質を向上させるために、約 1000℃ までの高温での追加のアニーリング工程も必要となる。しかしながら、これは、シリサイド劣化、高温キャリア劣化、装置の不安定さ等のような複雑さ及び装置の欠陥問題を招く。これら困難さは熱加工で観察されるものに類似しているが、その影響の大きさは、関与する温度が有意に高いのでより大きなものである。

支持体上に超薄ゲート酸化物及び窒化物を生長させるに際して、それらの生長の均一さを制御できないことが問題となっている。そのような酸化物を生長させる先行技術方法は、単一ウェハー急速熱加工システム (single wafer Rapid Thermal Processing systems, RTP) 又は、例えば、Sheets, R., "Rapid Thermal Processing Systems," Microelectronic Mfg. and Test, 16 (July 1985) に記載されている炉を用いる。しかしながら、ppb ほどの少ない量で汚染物質が存在するだけで、これら方法では生長の停止が起こるであろう。そのように均一な酸化物及び窒化物を生成させる能力がないことは、しばしば、その後の IC の作動中にその酸化物又は窒化物の燃焼を招き、かくしてその全体的信頼性に影響

を

及ぼす。

低い誘電率を有する誘電性物質を有することは、全ての進歩したICにとって望ましい。一般に、CVD膜は、それらを高いレベルのフッ素でドーブしなければ低い誘電率を有さない。Takeshi, S. ら, "Stabilizing Dielectric Constants of Fluorine-Doped-Silicon Dioxide Films by N<sub>2</sub>O-Plasma Annealing," Dielectrics for VLSI/ULSI multilevel Interconnection Conference (DUMIC) (Feb. 1995) を参照のこと。しかしながら、そのようなフッ素でドーブされた酸化物は、通常、不安定でありかつ湿った環境及び酸素プラズマ環境下で劣化し易い。

スピノンポリマー含有膜 (SOP) を用いることによって低い誘電率を得ることができるが、そのような膜は、それらの乏しい熱安定性、酸素プラズマに曝したときに劣化する傾向、及びICにおいて金属層堆積のために典型的に用いられる温度で分解する傾向に起因するプロセス集成が大きな問題となる。更には、熱で硬化されたSOGについて達成され得る最低の誘電率は、典型的には、約3.8~4.1に過ぎない。そのような誘電値は、装置寸法が小さくなるにつれてより重要となるキャパシタンスのような機械的及び電気的作用に関するより厳重な制御のために、次世代マイクロエレクトロニクス分野の末端用途には適していないといえる。

支持体上に低温で誘電膜コーティングを速やかに加工する改善された方法であって、熱に安定で酸素プラズマに非感受性である製品をもたらす方法を提供することが望ましいであろう。低い誘電率しか有さない均一で密なSOG又はCVD物質を提供することも望ましいであろう。更には、支持体上に超薄ゲート酸化物を均一に生長させることが望ましいであろう。

#### 発明の要旨

この発明によれば、支持体上に誘電性物質を硬化させるに際しての改良法であって、

- (a) 該支持体の表面に誘電性物質を適用すること；及び
- (b) 前記誘電性物質を、該誘電性物質を硬化するのに十分な条件下で電子ビ

ーム照射に曝すこと；を含む方法が提供される。

この発明の他の側面によれば、化学蒸着物質でコートされた支持体をアニーリングするに際しての改良法であって、

(a) 該支持体の表面に化学蒸着物質を適用すること；及び

(b) 該化学蒸着物質を、該化学蒸着物質をアニーリングするのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すこと；を含む方法が提供される。

この発明の他の側面によれば、支持体上に超薄膜酸化物又は窒化物を生長させるに際しての改良法であって、

(a) 該支持体の表面を気体状態にある物質の存在下及び該物質をイオン化するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝して、該支持体の該表面上で酸化又は窒化反応を促進すること；を含む方法が提供される。

この発明の更なる他の側面によれば、上記の方法により生成する電子ビーム加工膜でコートされた支持体が提供される。

この発明の他の側面によれば、誘電膜及び化学蒸着膜コーテッド支持体における誘電率を低下させる方法であって、前記膜を、前記膜を加工するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すことを含む方法が提供される。

この発明の他の側面によれば、化学蒸着コーティングからシリコン豊富膜を製造する方法であって、前記コーティングを前記膜を加工するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すことを含む方法が提供される。

この発明の他の態様においては、電子ビーム加工膜でコートされた支持体を含有するマイクロエレクトロニック装置であって、前記電子ビーム加工膜の誘電率が約 3 未満である装置が提供される。

この発明の電子ビーム加工膜は、密で均一なコーティングを支持体上に有利に形成するだけでなく、電子ビーム硬化 SOG 膜は、高温で熱処理された類似の組成物について報告されたものよりも有意に低い誘電率をも有する。更には、そのような膜を加工するための時間及び温度が有意に低くされている。

#### 図面の簡単な説明

以下の本発明の詳細な説明及び添付の図面を参照すれば、本発明がより十分に



理解され、そして更なる効果が明らかになるであろう。

図1は、ホットプレートで焼いたか、熱で硬化させたか又は電子ビームで硬化させたシロキサンSOGコーテッドウェハーのフーリエ変換赤外 (F T I R) ス

ペクトルについての吸収  $\nu$  s 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) のグラフである。

図2 (a) 及び (b) は、種々のビーム線量及び硬化温度で電子ビームで硬化させたシロキサンSOGコーテッドウェハーのF T I Rスペクトルについての吸収  $\nu$  s 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) のグラフである。

図3は、熱で及び電子ビームにより硬化させたシロキサンSOGコーテッドウェハーについての膜収縮率 (%)  $\nu$  s 電子ビーム線量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) のグラフである。

図4は、電子ビーム硬化シロキサンSOGコーテッドウェハーについての膜収縮率 (%)  $\nu$  s 電子ビームエネルギー (K e V) のグラフである。

図5は、熱硬化SOGコーテッドウェハー、熱酸化物ウェハー、及び電子ビーム硬化SOGコーテッドウェハーについての電子ビーム線量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を関数とする酸化物腐蝕緩衝液 (buffered oxide etch, B. O. E.) 50 : 1 中での湿潤腐蝕速度 ( $\text{\AA}/\text{秒}$ ) のグラフである。

図6 (a) ~ (d) は、電子ビーム硬化SOGコーテッドウェハーについての膜厚の深さ ( $\text{\AA}$ ) を関数とするB. O. E. 50 : 1 中での湿潤腐蝕速度 ( $\text{\AA}/\text{秒}$ ) のグラフである。

図7は、種々の度合いの電子ビームエネルギー (K e V) での電子ビーム硬化SOGコーテッドウェハーについての膜厚の深さ ( $\text{\AA}$ ) を関数とするB. O. E. 50 : 1 中での湿潤腐蝕速度 ( $\text{\AA}/\text{秒}$ ) のグラフである。

図8は、種々の段階の加工が終了した後の電子ビーム硬化SOGコーテッドウェハーのF T I Rスペクトルについての吸収  $\nu$  s 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) のグラフである。

図9は、両方とも硬化後周囲条件に曝した熱硬化SOG膜及び電子ビーム硬化SOG膜のF T I Rスペクトルについての吸収  $\nu$  s 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) グラフである。

図10 (a) 及び (b) は、それぞれ電子ビーム硬化後の、並びに電子ビームで硬化してから水中に浸漬した後の電子ビーム硬化SOGコーテッドウェハのFTIRスペクトルについての吸収  $\nu$  s 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) のグラフである。

図11は、種々の気体の存在下で電子ビームで硬化させた熟成膜についてのFTIRスペクトルについての吸収  $\nu$  s 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) グラフである。

図12は、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) でキャップした電子ビーム硬化SOGを有するゲート酸化物のブレイクダウンまでの時間の累積確率 (QBD)  $\nu$  s ブレイクダウンまでの時間 (秒) のグラフである。

図13は、前記酸化物の厚さを貫くNa、K、H、C、及びO不純物についての二次イオン質量分光分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 深さプロファイル分析についての深さ (ミクロン)  $\nu$  s 濃度 (原子/cc) のグラフである。

#### 好ましい態様の説明

特に断らない限り、本明細書における全ての言及は重量で特定されるものとする。本明細書で用いる“線量”は、電子ビーム線の線量を意味する。

種々の物質を“スピニングオン”、CVD又は生長技術を介して本発明の支持体上に適用することができる。

支持体上にスピニングオンできる適する誘電性物質又はSOGには、シリケート、ホスホシリケート、シロキサン、ホスホシロキサン、及びそれらの混合物が含まれる。シロキサンが好ましい。より好ましいシロキサンは、式 $\text{SiO}_x$  (式中、 $x$ は1に等しいか又はそれより大きく2に等しいか又はそれより小さい) を有する非晶質の架橋したガラスタイプの物質であり、約1～約10の炭素原子を有するアルキル基、約4～約10の炭素原子を有する芳香族基、約4～約10の炭素原子を有する脂肪族基、及びそれらの混合物のような、そのシロキサン物質の全重量を基準として約2～約90%、好ましくは約10～約25%の有機基の“予備暴露含量”を有する。場合により、このシロキサン及びシリケート物質は、それら誘電性物質の全モル%を基準として、約0～約10%、好ましくは約2～約4%のリンを含有することができる。

この発明に使用するのに適する好ましいシロキサン物質は、商品名 Accuglass<sup>®</sup> で AlliedSignal Inc. から市販されている。

適するシロキサン物質は、約 100 p p b 又はそれ未満、好ましくは 50 p p b 又はそれ未満、より好ましくは 10 p p b 又はそれ未満のナトリウム、カリウム、塩素、ニッケル、マグネシウム、クロム、銅、マンガン、鉄、カルシウム等の微量元素不純物を含有し、そして好ましくは約 300 ~ 約 50,000、より

好ましくは約 500 ~ 約 10,000 分子量単位の分子量を有する。

本誘電性物質は、慣用的なスピンコーティング、浸漬コーティング、噴霧、又は当該技術分野で周知のメニスカスコーティングにより支持体上に塗布することができる。そのような方法の詳細は、例えば、Integrated Technologies により出版された "Processing Equipment and Automated Systems" に記載されている。

支持体上の誘電膜の厚さは、その支持体に適用される SOG 液の量に依存して変動し得るが、典型的には約 500 ~ 約 20000 Å、より好ましくは約 3000 ~ 約 9000 Å であることができる。支持体に適用される SOG 液の量は、約 1 ~ 約 10 ml、好ましくは約 2 ~ 約 8 ml で変動してもよい。

好ましい態様においては、シロキサン物質を支持体の中央に適用してから、その溶液を支持体表面に一様に広げるために、約 500 ~ 約 6000 r p m、好ましくは約 1500 ~ 約 4000 r p m の速度で約 5 ~ 約 60 秒、好ましくは約 10 ~ 約 30 秒間スピンする。

CVD により支持体上に堆積されることができる適する物質には、プラズマ促進 (plasma-enhanced) テトラエチルオルトシリケート (P E T E O S)、シラン及びジシランのようなシラン基剤酸化物、ボロン-ホスホシリケートガラス (B P S G)、ホスホシリケートガラス (P S G)、窒化ケイ素 (S i N) のような窒化物及びそれとの非理論量混合物、無水物膜；シラン (S i H<sub>4</sub>)、アンモニア (N H<sub>3</sub>)、窒素及び亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) 及びそれらの混合物と共に堆積されるもののようなオキシ窒化物；及びテトラエチルオルトシランからのボロホスホガラス (B P T E O S)、及びそれらの混合物が含まれる。シラン基剤酸化物

膜が好ましい。

CVD膜は、当該技術分野で周知の慣用的なCVD法によりガスの存在下で支持体に適用することができる。そのような方法の詳細は当該技術分野で周知であり、例えば、Gorczyca、Kern 及び Mattison に記載されている。なお、これは参照により本明細書中に組み入れられるものとする。CVD用に選択されるガスは、望まれる膜のタイプに依存するが、典型的には、そのようなガスには、TEOSと酸素の混合物、又は酸素、シラン及び場合によりジボラン ( $B_2H_6$ ) の混合物、ホスフィン ( $PH_3$ )、及び亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) が含まれ、好ましくはTEOSである。

支持体の表面上に堆積されるCVDコーティングの量は所望の膜厚に比例しており、約1000～約30000 Å、好ましくは約3000～8000 Åの範囲であることができる。支持体上に適用されるCVDの量は、所望の膜厚に応じて変動してもよい。これら厚さを得るために要求されるガス流は Kern、Gorczyca、及び Mattison に記載されている。

典型的には、それらの表面上に回路パターンを有するシリコンウェハのようなウェハ又は他の平坦な支持体上にSOG又はCVD膜を適用し、そして超薄酸化物又は窒化物膜を生長させ、IC又は他のマイクロエレクトロニック装置に加工する。典型的には、その支持体の直径は約2～約12インチであるが、本発明はもっと大きな支持体にも有効である。

場合により、予備硬化SOGコーテッド支持体を約50～約250℃の温度で約1～約3分間加熱してもよい。好ましい態様においては、予備硬化SOGをまず約50℃で約30秒～1分間加熱してから、約150℃で約30秒～1分間加熱し、そして約250℃で約30秒～1分間の3回目の加熱を行う。予備硬化液体SOG物質を部分的に架橋させて、そのような加熱の結果として固化させるのである。

SOGコーテッド支持体は、酸素、アルゴン、窒素、ヘリウム及びそれらの混合物、好ましくは、酸素、アルゴン、窒素及びそれらの混合物からなる群から選択されるガスの存在下で、その支持体の表面を電子の束に曝すことによって硬化

される。窒素ガスがより好ましい。

この電子ビーム暴露が行われる温度は、得られる膜に望まれる特性及び望まれる加工時間の長さに依存するであろう。当業者は、要求される結果を得るための暴露の条件を容易に最適化することができるが、温度は、一般に約25～約400℃の範囲であろう。電子ビーム硬化中の圧力は、約10～約200ミリトル、好ましくは約10～約40ミリトルの範囲であろう。

電子ビーム暴露の時間は、支持体に適用される電流密度及びビーム線量に依存するであろう。当業者は、要求される結果を得るための暴露の条件を容易に最適化することができるが、暴露は、約1000～約50,000、好ましくは約2

500～約10,000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビーム線量の適用で、一般に約2～約45分、好ましくは約5～約25分の範囲であろう。電子ビームの加速電圧は約1～約25 KeVで変動してもよい。選択される線量及び加速電圧は、加工される膜の特性及び厚さに依存するであろう。

コーテッドSOG支持体は、その中に置かれた支持体に電子ビーム照射を提供するための手段を有するあらゆるチャンバー内で電子ビームに曝されることができる。典型的には、そのチャンバーは、同時に電子ビーム暴露を行いながら、酸素、アルゴン、窒素、ヘリウム及びそれらの混合物、好ましくは、酸素、アルゴン及び窒素を含むガス性雰囲気内に電子を放出するための手段も備えている。

好ましい態様においては、コーテッドSOG支持体は、カリフォルニア州サンディエゴの Electron Vision から “ElectronCure”<sup>TM</sup>という商品名で商業的に入手可能であるチャンバー内に入れられ、その作動及び性能の原理は、米国特許第5,001,178号に記載されている。なお、この特許は参照により本明細書中に組み入れられるものとする。このチャンバーは、有利なことに、約4～約144平方インチの面積に作用することができる電子の“広くて大きなビーム”を提供する。

同じく、CVDコーテッド膜は、SOGコーテッド支持体を硬化するのに記載したのと同じ方法により及び同じ条件下でアニーリングされる。

超薄ゲート酸化物又は窒化物を支持体上で生長させる用途については、生長さ

れる膜のタイプは、支持体及び選択されるガス状態中で生長させられる物質の組成に依存する。ガリウム砒素 (GaAs) のような組成物又は結晶質シリコン、ポリシリコン、非晶質シリコン、又はエピタキシャルシリコン、好ましくはシリコンジオキシド ( $\text{SiO}_2$ ) のようなシリコンを含有する組成物が適する支持体材料である。酸化物又は窒化物の生長は、酸素、アンモニア、窒素、亜酸化窒素、及びガスの形の反応生成物及びそれらの混合物、昇華した固体又は気化した液体の存在下で起こる。酸素が好ましい。

本発明によれば、ガスの存在下で電子ビームに曝される時間、同時に酸化物又は窒化物超薄膜層が支持体上で生長する。電子ビーム暴露の時間は、ガスがイオン化して支持体の表面上に存在する化合物と反応できる十分な時間である。生長

した膜の厚さは、約10～約1000 Å、好ましくは約50～約80 Åの範囲であることができる。また、そのような酸化物又は窒化物の超薄膜層を生長させるための方法及び条件は、SOGコーテッド支持体を硬化するのに記載したものと類似している。結果として、支持体上に生長する超薄酸化物又は窒化物膜の組成と厚さのいずれの均一さも向上する。

本発明によりコーテッド支持体を電子ビーム照射に曝す結果として、その上に生成する膜は、意外にも、新規で独特な化学的形態に修飾される。例えば“FTIR”分析で、SOG出発化合物の主鎖に結合したCH基が、電子ビームでそれらを硬化した後には既になくなっていることが示される。しかしながら、二次イオン質量分光分析法 (SIMS) は、その膜内に炭素が残っていることを証明している。硬化されたコーティング又は膜の0.05～0.3ミクロンの表層内に酸化された炭素を有する熱硬化コーティングと比較して、本発明の硬化シロキサンSOG及び炭素含有SOPコーティング内の炭素は、その膜全体に均一に分布している。

本発明により加工された膜でコートされた支持体は、マイクロエレクトロニクス二次加工品中のあらゆる誘電性の平坦化用途に用いることができる。本発明により加工されたSOGコーティングの注目すべき一つの特性は、追加のポリマーをそれらに付加しなくても、それらが優れた誘電特性を示すことである。本発明

に従って硬化されたSOG又はSOPコーティングの誘電特性は、約2.5～約3.3、好ましくは約2.9～約3.0は範囲であった。

本発明により加工された膜の注目すべきもう一つの特性は、電子ビーム加工の工程の結果として、それらの密度が有意に高まることである。加えて、かく加工された膜コーティングは、熱酸化物について記録されたものに匹敵する酸化物腐蝕緩衝液“BOE”50:1中での湿潤腐蝕速度しか有さないだけでなく、それら膜は酸素プラズマに対して抵抗性でもあり、良好な均一性で化学的及び機械的に研磨することができ、そして典型的なWプラグ加工に付随する温度バジェット (temperature budget) に持ち堪えることができる。より特定のには、本発明により硬化れた後に窒素に425℃で1時間曝されたシロキサンコーティングは4%しか収縮せず、そしてその膜を700℃で1時間まで曝しても更なる収縮が起らない。

堆積酸化物については、本発明は、高温アニーリングを用いることなしに密な膜を形成する手段を提供する。より特定のには、PETEOSを含んでなるCVD膜を本発明の方法によりアニーリングする結果として、膜堆積又は熱アニーリング中にガスの割合を変化させるなどの当該技術分野で公知の他の手段によっては得ることができない“シリコン豊富”膜ができることが、屈折率分析で明らかになっている。そのような“シリコン豊富”膜はフィールドインバージョン (field inversion) 及び熱電子劣化 (hot electron degradation) 作用を阻止することが知られているので、このことは特に有益である。

更には、本発明の加工が起こる温度が先行技術の熱硬化法又はアニーリング法で用いられる温度よりも有意に低いだけでなく、そのような膜を硬化又はアニーリングする時間も有意に短い。

この発明の使用は、支持体に向した超薄膜酸化物又は窒化物コーティングをもたらし、それによって、そのような酸化物又は窒化物の生長を制御することができる。

本発明は、1) 使い捨て後加工 (disposable post processing) ; 2) 慣用的蝕刻接触加工 (conventionally-etched contact processing) ; 及び3) 金属間

誘電加工 (inter-metal dielectric processing) のような幾つかの公知の方法に組み込むことができる。

以下の非限定的な実施例は、向上した特性を有する膜をコーテッド支持体上に形成するために、そのコーテッド支持体を電子ビームに曝すことの効果を示すものである。

以下の実施例で生成する膜は、以下の試験法に従って分析された。

1) 膜厚 : Nanometrics, Co. から入手可能な較正された Nanospec® AFT モデル 010-180 コンピューター制御膜厚測定システムを用いて、約 480 ~ 790 nm の波長をウェハーを貫いて走査させ、そしてその内部コンピューターによりオングストローム (Å) に変換した。ウェハー上の異なる 5箇所について測定値を得てから、これら 5 測定値の平均値を出した。

2) 膜収縮率 (%) : この値は、膜厚の項に記載した操作に従って得られた厚さ測定値及び種々の加工工程後に記録された厚さ測定値の比から得られる。

3) 湿潤腐蝕速度測定 : この試験を行うための詳細は、AlliedSignal Inc., Advanced Microelectronic Materials Division による報文 "Relative Etch Rate Determination" (November 30, 1995) に記載されている。

4) 誘電率 : SOG 膜の誘電率は、他のあらゆる誘電薄膜について用いられる金属酸化物半導体 (MOS) コンデンサー構造体を用いる標準キャパシタンスー電圧 (CV) 曲線法 (standard capacitance-voltage curve technique) により測定される。誘電率は、この CV 曲線、測定される膜の厚さ、及びコンデンサープレート (A1 ドット) 面積から誘導される C (最大) / C (酸化物) から計算される。

感受性多周波数 (10 KHz ~ 10 MHz) 誘導キャパシタンス及び抵抗 (LCA) メーター (sensitive multifrequency Induction Capacitance and Resistance meter)、電流及び電圧源、ランプ発生器、及びピコアンメーターから主としてなる Hewlett Packard Model 4061A 半導体測定システムを用いて、誘電膜の CV 曲線を測定した。その測定、計算、及びプロッティイングファンクションは、IEEE-488 標準界面母線 (standard interface bus) を介する公共 Hewlett



t Packard マイクロコンピュータにより行われる。支持体は、金属製の暗い箱の中に入れられたマニュアルプローブステーション上でプローブされる。この操作の更なる詳細は、AlliedSignal Inc., Advanced Microelectronic Materials Division による報文 "SOG Dielectric Constant Theory" (January 3, 1195) に記載されている。

5) 屈折率: この値は、Rudolph Research から入手可能な較正された AutoEL II® Revision 307 楕円偏光測定器を用いて測定される。較正及び測定操作は、AlliedSignal Inc., Advanced Microelectronic Materials Division による報文 "AutoEL II Revision 307 Ellipsometer Calibration and Maintenance" (June 5, 1995) に記載されている。

6) フーリエ変換赤外スペクトル分析: フーリエ変換赤外スペクトル分析は、分子内の原子の振動を明らかにする。一定の基の原子は、異なる化合物を表わす特徴的な振動周波数を有している。幾つかのオルガノシリコン基の赤外バンド特

性の周波数位置のような詳細は、例えば、Launer, "Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-structure Correlations", (Burnt Hills, New York, 1990) に記載されている。

7) 接触抵抗: 接触抵抗操作は、Loh, W.M. ら, "Modeling and Measurement of Contact Resistances" IEEE Transactions Electron Devices 512 (March 1 987) に記載されている。

8) 装置電圧及びフィールドスレスホールド電圧 (field threshold voltage) 及びトランジスタ電圧 ( $V_t$ ): これら電圧測定値及び実施例で用いるものに類似する測定値を得るための方法は、Andoh, T. ら, "Design Methodology for Low Voltage MOSFETS" Int'l. Electron Device Meeting (Dec. 1994) に記載されている。

9) ブレークダウンまでの時間 (QBD): この操作は、Grove, Physics & Technology of Semiconductor Devices, Section 10.5 (New York 1967); Chen, K.L. ら, Tech. Digest IEDM 484 (1986); 及び Rountree, R.N., Tech. Digest IEDM 580 (1988) に記載されている。

10) 路 (via) 抵抗 : 路抵抗は、VLSI/ULSI Multilevel Interconnection Conference (Feb. 1995) のための “Pre-sputter Degassing Treatment in Via Contact for Via Reliability Enhancement in Spin-On Glass Planarization Process” に記載されている方法を用いて測定した。

11) 抵抗及びシリサイド抵抗 : シリサイド抵抗は、Shimizu, S. ら, “0.15  $\mu$ m CMOS Process for High Performance and High Reliability,” Intermetal Electron Device Meeting (Dec. 1994) に記載された方法を用いて測定した。

12) 二次イオン質量分光分析法 (SIMS) : SIMS分析は、SOG膜中の微量元素の存在を測定するために用いた。まず、SOG膜をppb検出限界を有するカメラSIMS装置を用いて測定した。抵抗アノードエンコーダー (RAE) イオンイメージング検出器の使用で、該カメラ装置からの入力を受けて、微量イオン元素濃度のようなデータを時間に対応させ、それを膜表面上のあらゆる元素の直接イオンマップを生じさせるのに用い、そして膜の深さの関数としてその元素の側面分布に変換する。

このSIMS分析は、膜を6KeVのネット衝撃エネルギーで酸素及びセシウム一次イオンボンバードに曝して、陽及び陰の両方の二次イオン質量分光分析値を得る PHI-6600 4重極子質量分析計を用いて行った。分析条件を表1に示す。

表 1

一次イオンビーム	酸 素	セシウム
一次ビームエネルギー	6 KeV	6 KeV
ビーム電流	50 nA	20 nA
ラスターサイズ	150×150 $\mu$ m	150×150 $\mu$ m
分析した面積	45×45 $\mu$ m	45×45 $\mu$ m
二次イオン極性	+	-
電荷中性化	オン	オン
質量分解能	300	300

これらデータを濃度（元素/cm<sup>3</sup>） v s 分析物の深さとしてプロットした。二次イオン計数から濃度への変換は、SiO<sub>2</sub>における既知線量のイオン打ち込み標準の分析から誘導される相対感度因子（RSF）に基づく。この分析物の二次イオン計数は、酸化物を貫く平均マトリックス<sup>30</sup>Si シグナルに比例させて出した。分析の再現性は、典型的には、1×10<sup>3</sup>を越えるイオン計数レートで±10%未満である。スパッター深さは、Tencor P-10 表面プロファイラーを用いてクレーターの深さを測定することにより校正した。この方法の更なる委細は、Charles Evans and Associates (October 1993) に更に記載されている。

#### 実施例

##### 実施例1：SOGコーテッド支持体の調製

6インチの直径を有するシリコンウェハーを、商品名 Accuglass® 311 で AlliedSignal Inc. から入手可能なシロキサンSOGで、約3～約4mlのSOGをそのウェハーの表面に吐出し、次いで Dai Nippon Screen, Inc. から入手可能なSOGコータートラックで約350rpmで2秒間、72° F、20～30mmHg、及び40%のスピncップ湿度でスピncンすることによりコートした。コートしたウェハーを更に約3000rpmで20秒間同様な条件下でスピnc

した後、そのウェハーを DNS SOG コータートラック内のホットプレート上で 80℃、120℃及び175℃でそれぞれ120秒の3間隔で連続加熱した。

#### 実施例2：SOGコーテッドウェハーの熱硬化（比較例）

次いで、実施例1に従って作ったウェハーを MRL Industries から入手可能な Black-Max 型の炉で 425℃及び窒素存在下1気圧で1時間硬化した。

得られたコーテッドウェハーの分析で、膜厚（硬化後）が3000Å、膜収縮率が7%、及び湿潤腐蝕速度が約37Å/秒であることが示された。

#### 実施例3：SOGコーテッドウェハーの電子ビーム硬化

実施例1に従って作ったウェハーを Electron Vision から “ElectronCure”<sup>TM</sup> という商品名で入手可能なチャンバー内に入れて、8～20mAの電流、1000～10000μC/cm<sup>2</sup>の線量及び5～25KeVの加速電圧を有する電子ビームに、それぞれ、窒素、酸素、アルゴン、及び水素を含む種々のガスの存在下で、25～400℃の温度及び10～40ミリの圧力で曝した。

電子ビーム硬化SOGコーテッドウェハーの分析で、選択される線量、エネルギー及び温度に依存して、膜収縮率が10～30%であり、50：1（脱イオン水：フッ化水素（HF））溶液の酸化物腐蝕緩衝液中での湿潤腐蝕速度が1～11Å/秒であることが示された。

図1は、実施例2に従って熱硬化させたウェハー、実施例3に従って電子ビーム硬化させたウェハー、及び硬化させなかった、即ち実施例1に従ってホットプレートで焼いたウェハーについてのFTIRスペクトルを示している。図1のFTIRスペクトル中にCH伸縮様式を示す吸収増加がないこと及び図13のSIMSスペクトル中に炭素ピークにより示される炭素の均一な分布により明らかに、電気ビーム加工に曝した後の膜の組成は変化しており、そして水はその中に吸収されなかったことが分かる。

#### 実施例4：種々の温度及び電子ビーム線量で硬化されたウェハー

実施例1に従ってウェハーを作り、そして、各ウェハーを、1000、3000、5000又は1000μC/cm<sup>2</sup>の4線量のうちの1線量に10KeV

のエネルギーで25℃、250℃又は400℃のいずれかの温度でアルゴンガス

の存在下で曝した以外は、実施例3に従って硬化させた。

図2(a)及び2(b)は、実施例4に従って作られた各々のウェハーのFTIRスペクトルを示している。図2(a)における $3600$ と $3700\text{ cm}^{-1}$ の間の吸収の増加により明らかなように、上記3種のどの温度で $1000$ 及び $3000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に曝したウェハーも、ヒドロキシル基の伸縮を示した。これは、膜内に残留水が存在することを示している。しかしながら、電子ビーム線量を $5000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に等しくするか又はそれより大きくすることにより、図2(b)に示されるように、膜内の水は大きく減少するか又は完全に排除される。

#### 実施例5：種々の線量、エネルギー及び温度で

##### 電子ビーム硬化されたウェハー及び熱硬化ウェハーについての膜収縮率の比較

実施例1及び3に従ってウェハーを作って硬化し、次いで、焼いた後及び電子ビーム硬化した後の膜厚を測定することにより、膜収縮率について分析した。

図3は、 $25^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 及び $400^\circ\text{C}$ の温度での電子ビーム線量を関数とする膜収縮率を、熱硬化膜の膜収縮率と比較しながら示している。図4は、膜収縮率 $v$  s 電子ビームエネルギーを示している。図3及び4から、電子ビーム硬化膜の膜収縮率は、概して、熱硬化膜の膜収縮率よりも大きいことが明らかである。更に、線量が増加するにつれて、電子ビーム硬化膜についての膜収縮率も増加する。加えて、膜収縮率への温度の影響が、低電子ビーム線量で硬化した膜についてだけ認められた。しかしながら、膜収縮率は、 $10000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を越える線量及び $400^\circ\text{C}$ を上回る温度での電子ビーム照射における変動に対して比較的非感受性であった。

##### 実施例6：種々の線量及び温度でSOGが電子ビーム硬化されたウェハー、熱酸化物ウェハー、及び熱硬化SOGウェハーについての湿潤腐蝕速度の比較

実施例1及び3に従ってウェハーを作って硬化し、次いで、湿潤腐蝕速度について分析した。

未コーテッドウェハーに関しては、熱酸化物膜を実施例2で言及したような拡散炉内で、約 $1050^\circ\text{C}$ の温度及び大気圧下、 $4$ リッター/分の気流の酸素の存在下で生長させた。

50 : 1 溶液の酸化物腐蝕緩衝液中での種々の膜の湿潤腐蝕速度を、その膜の湿潤腐蝕速度に依存してその溶液中に1～5分間浸漬した後の残存膜厚を測定することにより測定した。

図5は、電子ビーム硬化ウェハーについての湿潤腐蝕速度  $v_s$  線量に加えて熱硬化ウェハー及び熱酸化物ウェハーについての湿潤腐蝕速度を示している。図5から、電子ビームで硬化したSOGコーテッドウェハーの湿潤腐蝕速度は3～5 Å/秒の範囲内であることが分かる。これは、熱酸化物ウェハーについて測定された3 Å/秒の腐蝕速度に非常に近いが、熱硬化SOGウェハーについて測定された37 Å/秒の腐蝕速度よりかなり低い。このSOGコーテッドウェハーにより示される低腐蝕速度は、そのようなSOG膜は、熱的に生長させた酸化物膜に比べてより密であることを示している。

図6 (a)～(d)は、それぞれ1000、3000、5000及び10000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で電子ビーム硬化した膜についての膜厚の深さでの湿潤腐蝕速度の変化を示している。図6 (a)及び(b)から、25～400℃の温度条件及び1000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で硬化させた膜について並びに25℃の温度及び3000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で硬化させた膜についての湿潤腐蝕速度は、膜の厚さ全体にわたって比較的一定であることが分かる。湿潤腐蝕速度値におけるこの一致性は、上記の電子ビーム加工条件を用いて高度に均一な密度を有する膜を作ることが可能であることを示している。

図6 (b)～(d)に示すように、250～400℃の温度及び3000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で硬化させた膜について並びにあらゆる温度及び5000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に等しいか又はそれより高い線量で硬化させた膜について、湿潤腐蝕速度は、約1500 Åまでの膜厚の増加と共に増加してから比較的一定値を維持した。

同じく、図7は、400℃の温度、5～25 KeVの電子ビームエネルギー、及び1000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で硬化させた膜についての湿潤腐蝕速度も比較的一定であることを示している。

実施例7：化学的－機械的研磨後に酸素プラズマ灰磨きに付された電子ビーム硬化ウェハーについてのFTIR結果

実施例1及び3に記載した方法に従ってコーテッドウェハーを作って硬化し、

実施例13に記載した方法に従って研磨してHFで清浄にしてから、酸素プラズマで灰磨き (ashing) した。酸素プラズマ灰磨きの詳細は、例えば、C. K. Wang ら, "A Study of Plasma Treatments on Siloxane SOG", VIMIC Conference (June 1994) に記載されている。

図8は、硬化の種々の段階：即ち、(1)  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の線量及び  $200^\circ\text{C}$  の温度で電子ビーム照射で硬化させた後；(2) 段階(1) で硬化させた膜を化学的-機械的研磨 (CMP) に付してからHF溶液中で湿潤清浄化して酸素プラズマで灰磨きした後；(3) 段階(2) の後に周囲条件に3日間曝した後；及び(4) 段階(3) の周囲暴露後に段階(1) の条件下で電子ビーム照射に曝した後におけるこれら膜のFTIRスペクトルを示している。

図8は、 $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  の波長において吸収が増加していることを示している。これは、膜内のヒドロキシル伸縮、つまり膜水分吸収の増加を示唆するものである。このヒドロキシル基伸縮は、CMP及び段階(2) の清浄化工程の後に特に明らかである。しかしながら、この水分は、図8に見られるように、膜を電子ビーム加工に曝すことにより除去することができた。

#### 実施例8：周囲環境及び場合により水中に

##### 浸漬した後の電子ビーム硬化膜についてのFTIR結果

実施例1、2及び3に記載した方法に従ってウェハーを作って硬化した後、FTIR分析を行った。

図9は、窒素の存在下で  $425^\circ\text{C}$  の温度で1時間熱硬化したウェハーについてのFTIRスペクトルを、 $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の線量及び  $200^\circ\text{C}$  の温度で電子ビーム照射で硬化させて周囲水分条件下に7日間曝したウェハーのFTIRスペクトルと比較するものである。電子ビーム硬化ウェハーについて  $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  の波長における吸収増加が存在しないことが、それらが、熱硬化膜とは対照的に、水分を吸収しないことを示している。

図10(a)及び(b)は、 $25^\circ\text{C}$  の温度を有する水中に24時間浸漬する前及び浸漬した後に、アルゴンガスの存在下で  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の線量及び

400℃の温度で、種々のエネルギーレベルで、電子ビーム照射で硬化させた膜についてのFTIRスペクトルを比較するものである。水中に浸漬する前及び浸

漬した後のFTIRスペクトルに見て分かるほどの差がないことが、電子ビーム硬化膜は水中に24時間浸漬しても水分を吸収しなかったことを示している。

#### 実施例9：窒素、アルゴン、ヘリウム、及び酸素

##### 環境下で電子ビーム硬化した膜についてのFTIR結果

それぞれ窒素、アルゴン、ヘリウム、及び酸素の存在下で10000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量及び200℃の温度で、膜を電子ビームエネルギーに曝した以外は、実施例1、2及び3に記載した方法に従ってウェハーを作って硬化させた。これらウェハーを周囲水分条件に7日間曝すことにより熟成させた後、FTIR分析を行った。

図11は、ヘリウムを除く全てのガスについて、3600～3700  $\text{cm}^{-1}$ の波長における吸収がほんの僅かしか増加していないことを示している。かくして、その後の水分の吸収に感受性となることなく、窒素、アルゴン、及び酸素の存在下で膜を硬化させることができることが明らかである。

#### 実施例10：電子ビーム硬化ウェハーの化学的・機械的研磨

実施例4に記載した方法に従ってウェハーを作って硬化してから、実施例7及び13に記載した方法に従って研磨して清浄にした。研磨後の清浄化の間に、HFでの短時間酸化物蝕刻で膜表面から汚染物質を除去した。このHF浸漬は、典型的には、滑らかにするためにはキャップ堆積を必要とするところのプラズマTEOS中の低密度の溝を加飾する。

CMP加工膜の厚さ測定で、電子ビーム硬化シロキサン物質は、ドープされていないTEOSの研磨率と類似する十分に制御された研磨率を有したこと、及び研磨後清浄化された膜中にいかなる高腐蝕速度域も示さなかったことが証明された。

#### 実施例11：使い捨て後装置ウェハー

Cypress Semiconductor Inc. から入手可能な0.5  $\mu\text{m}$  CMOS SRAM使い捨て後加工装置ウェハー (disposable post device wafer) を実施例1に記載し



た方法に従って2回コートしてから、150、250又は300℃のいずれかの温度及び5000、7500及び10,000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で、実施例4に記載した操作に従って硬化した。使い捨て後加工の一般的詳細は、例えば、Cl

eeves, M. ら, "IEEE Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 61 (1994) に記載されている。 /

ウェハ上に得られた“二重コート”の厚さは約6500 Åであった。得られたウェハを実施例7及び13に記載した通りに灰磨きにより研磨及び加工してからHFで清浄にした後、そのウェハの研磨されたSOG表面上にTi-TiW接着剤層を直接堆積させた。その後、そのウェハを600℃急速熱アニーリング(RTA)に1分間曝した後に、450℃でタングステン化学蒸着(CVDW)した。得られたウェハに膜の浮きもガス発生も認められなかった。

この電子ビーム硬化“二重コーテッド”膜を425~700℃の温度に設定された炉内で30分間焼いた。425℃の温度で焼かれた膜の膜収縮率分析で、急速熱アニーリング後に直接測定した厚さを基準として、厚さが4%収縮したことが示された。700℃までの温度では追加の収縮は起こらなかった。従って、実施例11から、膜収縮の量が温度に依存していないことが明らかである。更には、得られたウェハには亀裂がなく十分に平坦であった。

#### 実施例12：蝕刻接触装置ウェハ

0.5  $\mu\text{m}$  CMOS SRAM慣用的蝕刻接触装置ウェハ (etched contact device wafer) を作り、単コーテッドウェハ及び二重コーテッドウェハの両方を調製した以外は、実施例11に記載した操作に従って、硬化させ、研磨し、清浄にした。これら装置の二次加工に要求される全ての工程の間に膜の浮きもガス発生も認められなかった。

#### 実施例13：金属上への直接CMPウェハ

Accuglass® 311 SOGの2層のコートを金属1、即ちアルミニウムでパターン化されたシリコンウェハ上に直接堆積させて、実施例4に記載した条件に従って電子ビームで硬化させた。得られたSOG層の上に9,000 ÅのTEOSをCVDのやり方で堆積させてから、Rodel から入手可能な IC 1000/SUBA 4研

磨パッドを備えたIpec Westech 研磨機を用いて、次の条件下で研磨した：7 p s i のウェハー圧力；110° F のウェハーの研磨温度；Rippey から入手可能な130 ml / 分で流れる SC 112 スラリー；28のプラテン（保持パッド） r p m；28のキャリヤ（保持ウェハー） r p m；185 mmの研磨位置；及び2 m

m / 秒のスピードでの5 mmのプラテン振動。ウェハーを研磨してHFで清浄にしてから、酸素プラズマで灰磨きした。SOG層とTEOS層の間には接着上の問題も他の望ましくない相互作用も見られなかった。

その後、SOG層とTEOS層の間の界面を研磨応力に曝すために、この実施例で作ったウェハーを類似の条件下で研磨した。離層や他の異常は認められなかった。

#### 実施例14：露出した界面を有する金属上への種々の数のSOG層

ウェハー上の1層、2層又は3層いずれかのSOGのコートを用いて実施例13を繰り返した。これらウェハーも、SOG層の亀裂なしに優れた平坦性を示した。

#### 実施例15：TEOSでキャップされた

#### 種々の数のSOG層が積層されたウェハー

TEOSでキャップしたウェハーを、活性な装置上に約12,000 ÅのドーブされたTEOS酸化物誘電体を用い、5000及び10000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量並びに9及び15 KeVのエネルギーを用いた以外は、実施例13及び14に記載した方法に従って作った。ウェハーの表面に電子を到達させるのに要求されるエネルギーは、約12 KeVと見積もられた。かくして、これら選ばれた電子ビームエネルギー値は、電子にTEOS膜の表面を越えさせてシリコンウェハー自体の中に入らせると考えられた。

次いで、それら硬化させたウェハーを実施例11に記載した接触蝕刻（contact etch）工程、接触充填（contact fill）（Wプラグ）工程及び局所的相互連絡形成（local interconnect formation）工程により加工し、装置電圧及びフィールドストレスホールド電圧及びゲート酸化物のQBDについて試験した。これら試

験の詳細は、Wolf, "The Submicron MOSFET", 3 Silicon Processing for the VLSI Era (1995) に記載されている。フィールドスレスホールド試験の結果は、 $n$ -チャンネルトランジスタの電圧 ( $V_t$ ) にシフトを示さなかったが、 $p$ -チャンネルトランジスタの  $V_t$  に小さなシフトを示した。しかしながら、15 KeV という高いエネルギーでの  $p$ -チャンネル装置の  $V_t$  のこの 30 mV シフトは、 $V_t$  変動について許容される範囲、即ち約 150 mV までに比べて依然と

して小さい。15000 KeV の電子ビームエネルギーでの  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  を越える線量の増加は、QBD の体系的劣化をもたらした。これは、そのような高いレベルの電子ビーム暴露の間にゲート酸化物が損傷を受けるようになることを示唆している。

#### 実施例 16 : ポリシリコン上の誘電体

##### として膜を取り込む SRAM 試験構造体の特性

Accuglass® SOG 膜の“二重コート”を、実施例 3 に記載した操作に従って及び 200°C、10 KeV 及び  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の条件下で、 $0.5 \mu\text{m}$  ポリシリコンコーテッド静的ランダムアクセスメモリー (Static Random Access Memory) (SRAM) 試験構造体上に作って硬化させた。次いで、実施例 12 のアプローチに基づく慣用的な蝕刻又は実施例 11 の使い捨て後加工のいずれかにより、この硬化 SOG コーテッド構造体内に  $0.6 \mu\text{m}$  接触を作った。

使い捨て後加工構造体においては、SOG 特性を、これら接触の形成後であるが接触金属化の前に、異なるアニーリング温度、即ち 425°C、600°C 及び 700°C において評価した。シリサイド抵抗は、その低い熱的バジェットの故に SOG プロセスにより影響を受けなかった。

慣用的な蝕刻法により路 (via) を形成するために、実施例 13 及び 14 に記載した通りに、その SOG 層を  $9000 \text{ \AA}$  の TEOS  $\text{SiO}_2$  によりキャップしてから、実施例 13 に記載した方法に従って研磨した。0.7 の路をこの誘電体中に蝕刻した。路の充填 (via filling) は、例えば、H. Kojima ら, "Planarization Process Using a Multi-Coating of Spin-On-Glass" VLSI, (June 1988)

に記載されたブランケットW及び蝕刻戻し加工 (etchback processing) で行った。

蝕刻接触を含有する構造体の、例えば、Anner, "Planar Processing Primer" 79-90 (1990) に記載された電気抵抗試験で、電子ビーム硬化SOG層の接触抵抗は、ドーブされて再流化されたTEOS  $\text{SiO}_2$ 誘電層 (doped reflowed TEOS  $\text{SiO}_2$  dielectric layer) の接触抵抗よりも高いことが示された。これは、下層にある酸化物から殆どのTiSi<sub>2</sub>を蝕刻し出してしまった接触蝕刻における過剰蝕刻に起因するようである。

図12に示すように、ゲート酸化物のQBDは、蝕刻接触を有するドーブされて再流化されたTEOS  $\text{SiO}_2$ のQBDと等しい。これは、薄いSOG層を有するウェハ－についての電子ビーム加工の間の酸化物の損傷がTEOS  $\text{SiO}_2$ 酸化物を有するウェハ－についてのものよりも少なかったことを示唆している。これら電氣的結果を表2に纏めた。

表 2

接触スキーム	接触抵抗(Ω)				自己整列接触漏れ	サイド抵抗	サイドP <sup>+</sup> -N <sup>+</sup> ストラップ抵抗
	N <sup>+</sup> に特有	P <sup>+</sup> に特有	自己整列(P <sup>+</sup> )	自己整列(N <sup>+</sup> )			
SOG (425°Cアニーリング)での後スキーム	38	36	42	48	パス	16	170
SOG (600°Cアニーリング)での後スキーム	39	オープン	開	61	パス	19	270
SOG (700°Cアニーリング)での後スキーム	37	35	45	50	パス	22	205
SOGでの蝕刻スキーム	32	31	NA	NA	NA	30	180
対照	25	25	68	58	パス	135	>5000

自己整列接触漏れ (self-aligned contact leakage)

### 実施例17：ポリレベル誘電体のための電子ビーム加工CVD TEOS

1000～8000 Å、好ましくは約1500～約3000 Åの厚さを有するTEOS膜の層を、約350～約450℃の温度及び約7～9トルの圧力でCVDによりポリシリコンウェハー上に堆積させる。次いで、そのTEOS膜を、Electron Vision, Inc. から入手可能な ElectronCure™装置内で、約5000～約10000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量及び約5～約15 KeVのエネルギーの電子ビーム照射の束に、約200～約250℃及び約10～約40ミリの圧力下、窒素又はアルゴンの存在下で約10分間曝す。得られる膜はシリコン豊富で密なTEOS酸化物である。

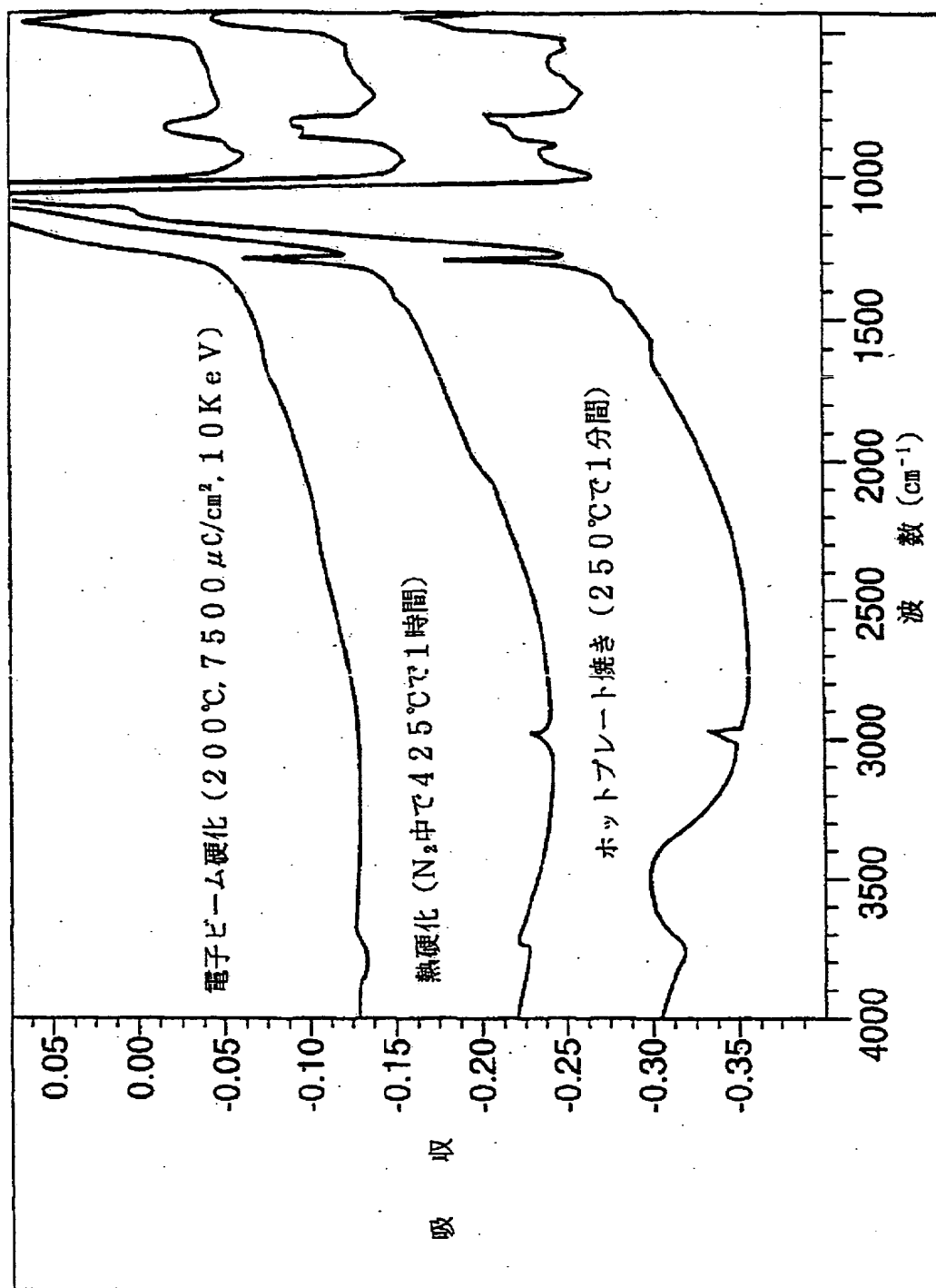
次いで、シリケート、ホスホシリケート、及び／又はシロキサンSOGのいずれかをこの硬化TEOSウェハー上にスピンドンして硬化させた。選択されたSOGのタイプ及びSOGコーティングの厚さは、望まれる平坦化に依存する。場合によっては、この誘電体堆積をCVD TEOS酸化物堆積により完結させても、また、SOGをインターレベル誘電体堆積中の最終層として残してもよい。

### 実施例18：超薄ゲート酸化物の形成

ポリシリコンウェハーを、約10～200ミリの圧力及び約250℃の温度下、酸素ガスの存在下で、所望の厚さの酸化物が成長するのに十分な時間、実施例15の電子ビーム加工条件に曝す。結果物は、マイクロエレクトロニクス用途に要求される更なる加工に適する一様に密で均一な膜である。

【図1】

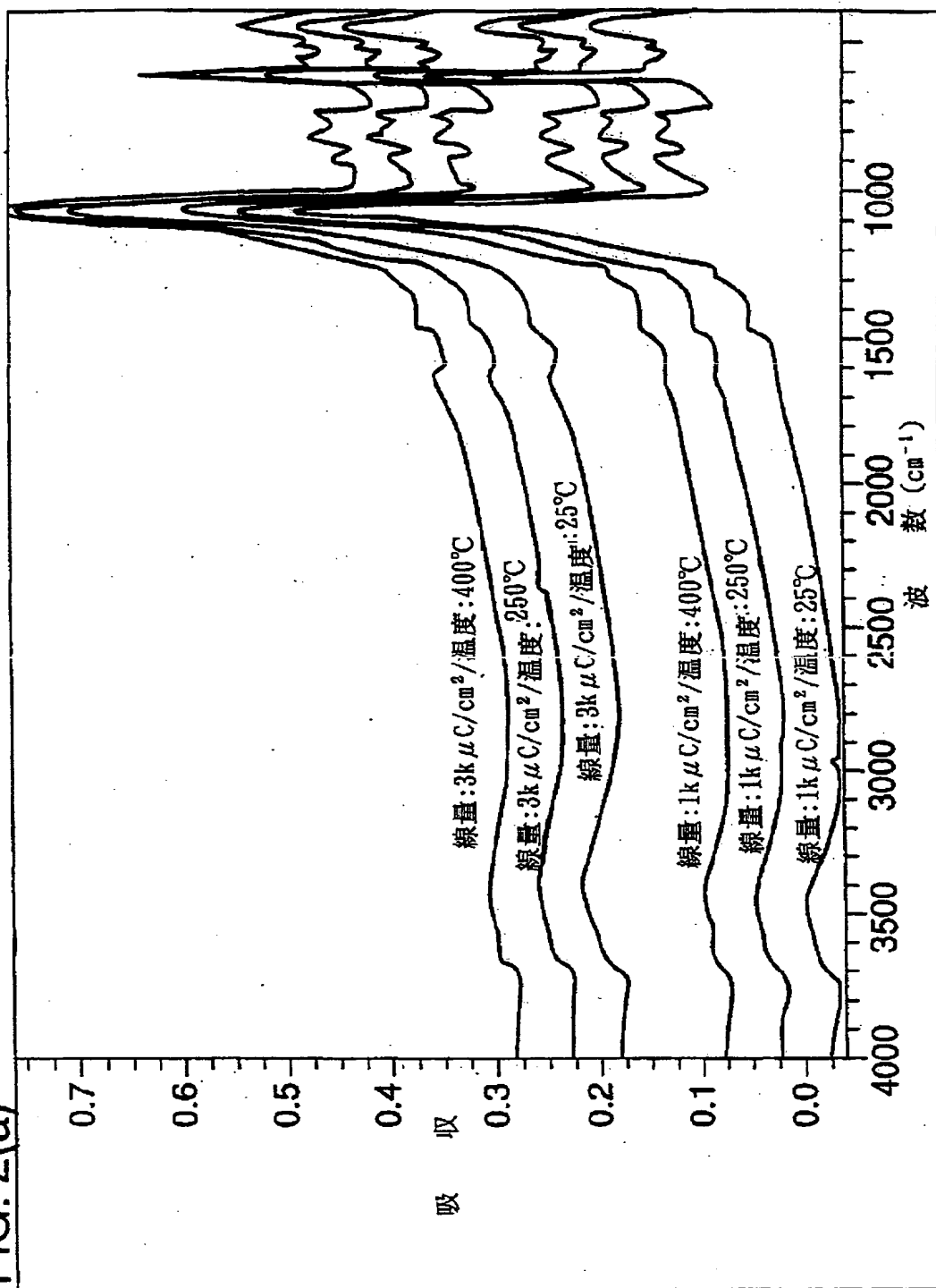
FIG. 1 シロキサンSOGコーテッドウェハのFTIRスペクトル



[図2]

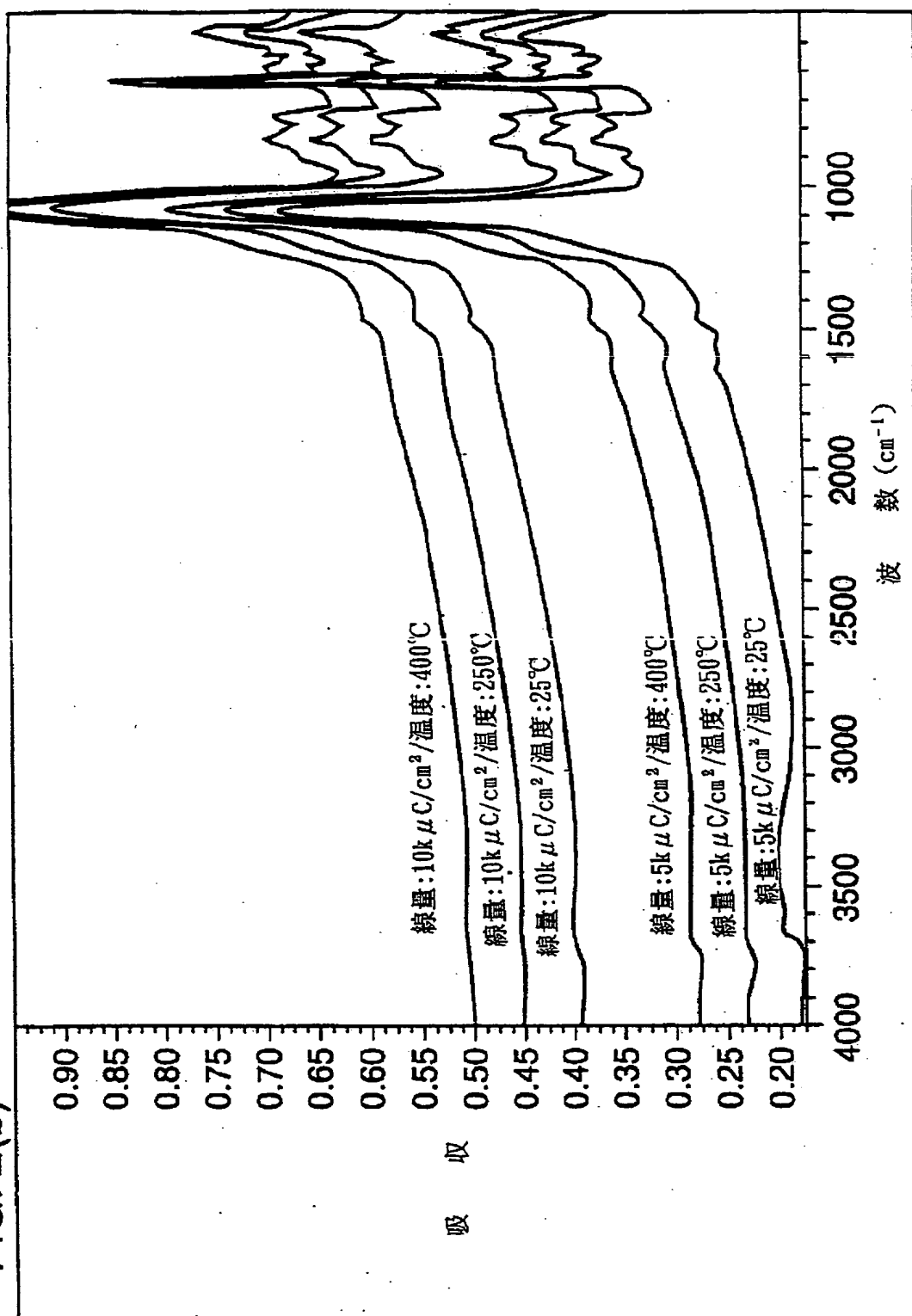
電子ビーム硬化シロキサンSOGウェハのFTIRスペクトル (10 KeV, Ar)

FIG. 2(a)



【図2】

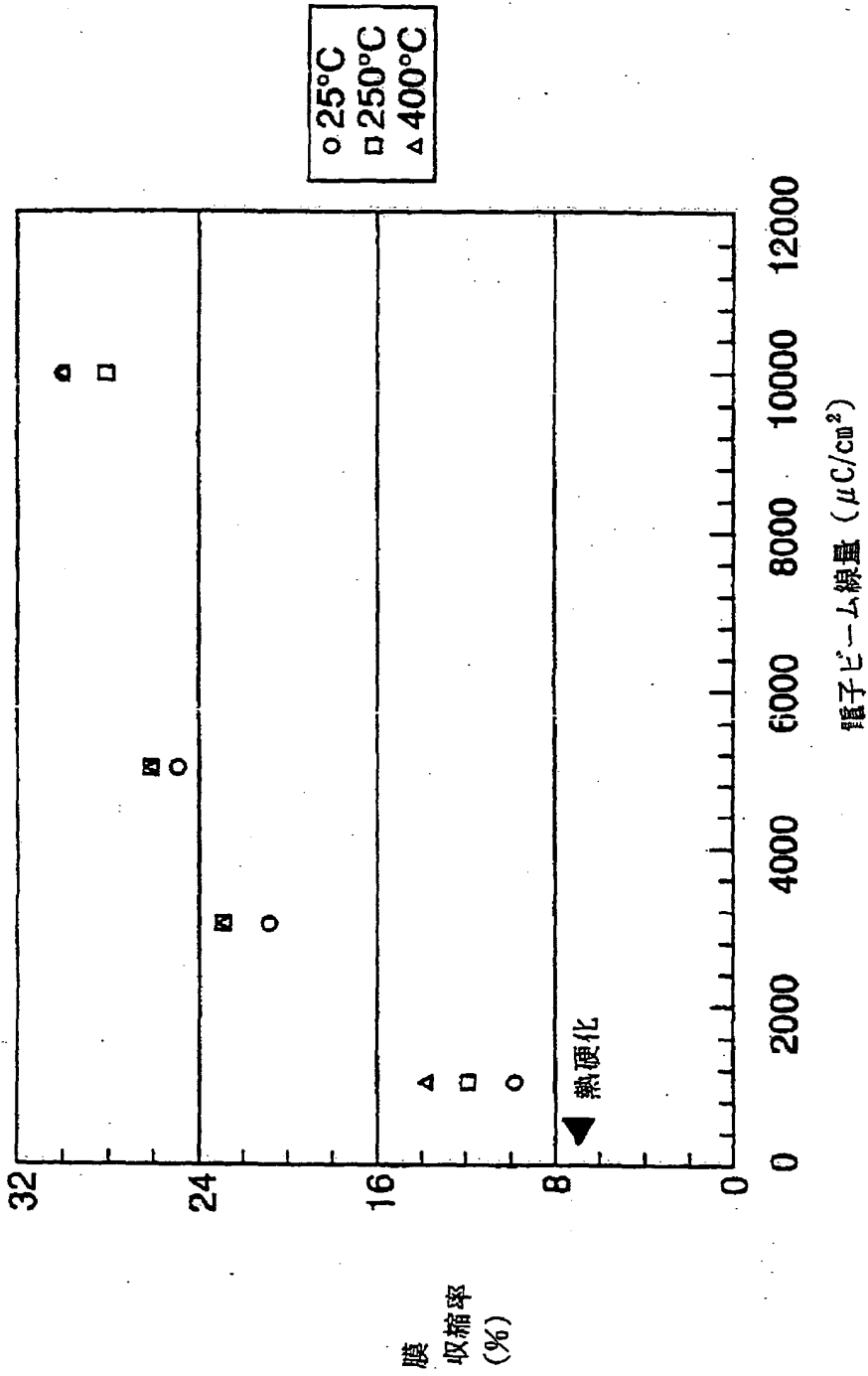
電子ビーム硬化シロキサンSOGウェハのFTIRスペクトル (10KeV.Ar)



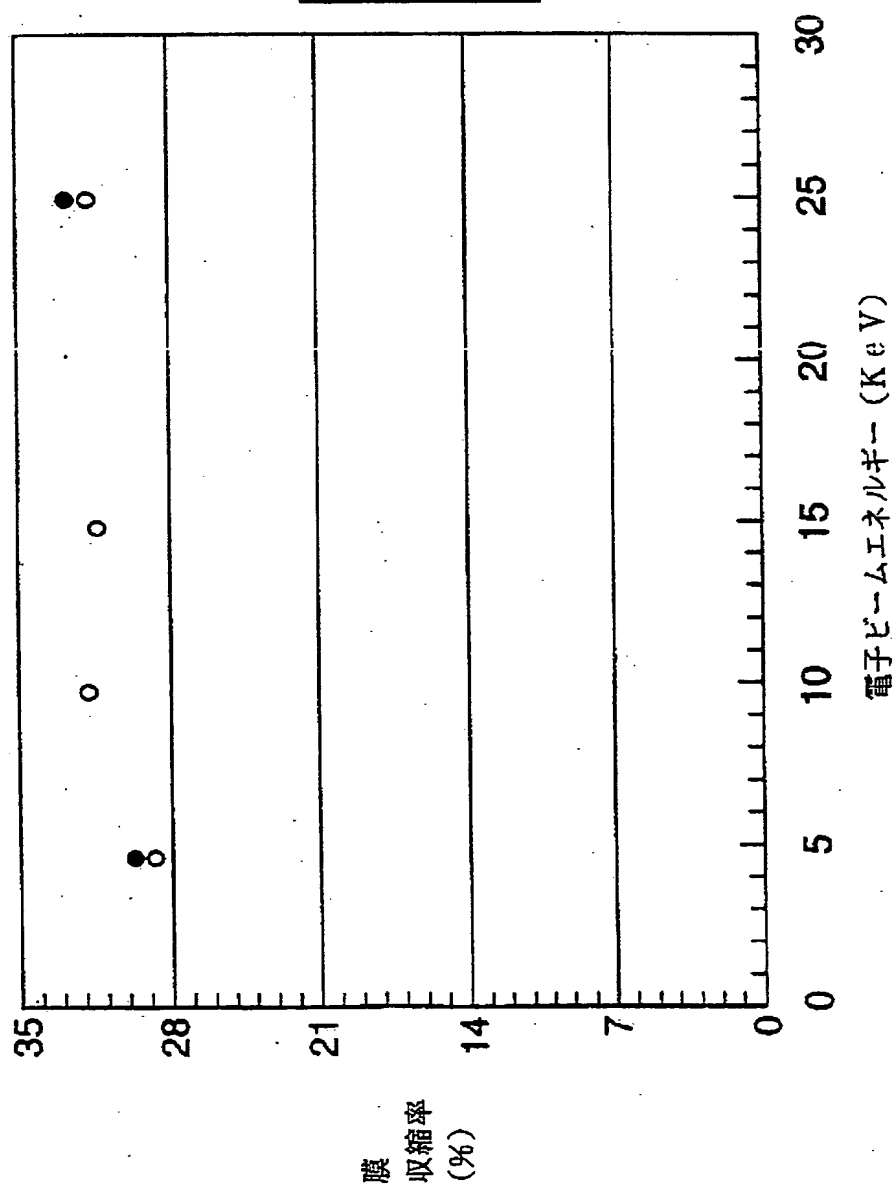


【図3】

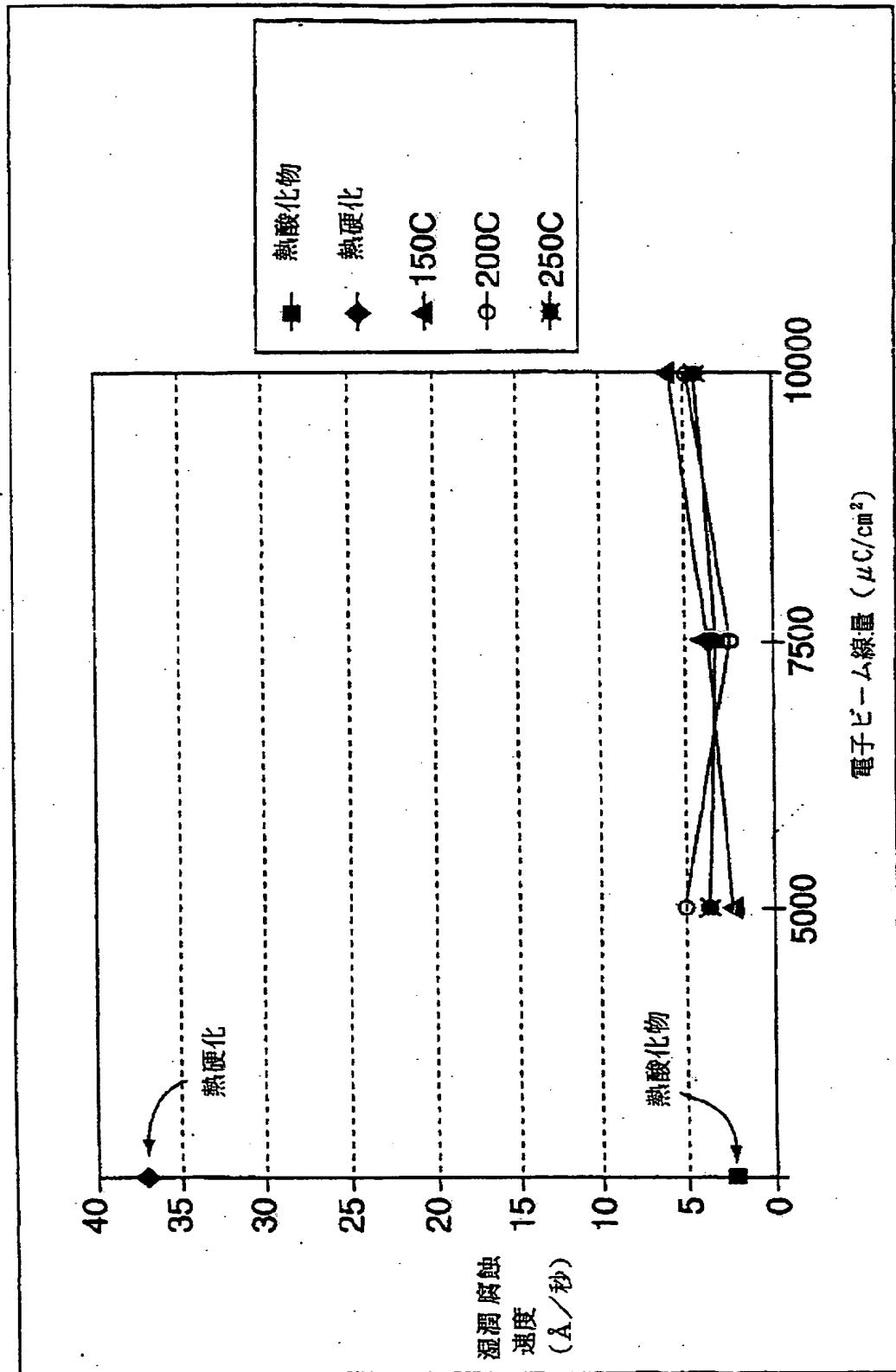
FIG. 3 シロキサンSOGコーデッドウェハーについての膜収縮率  $v s$   
10 KeVのエネルギーにおける電子ビーム線量



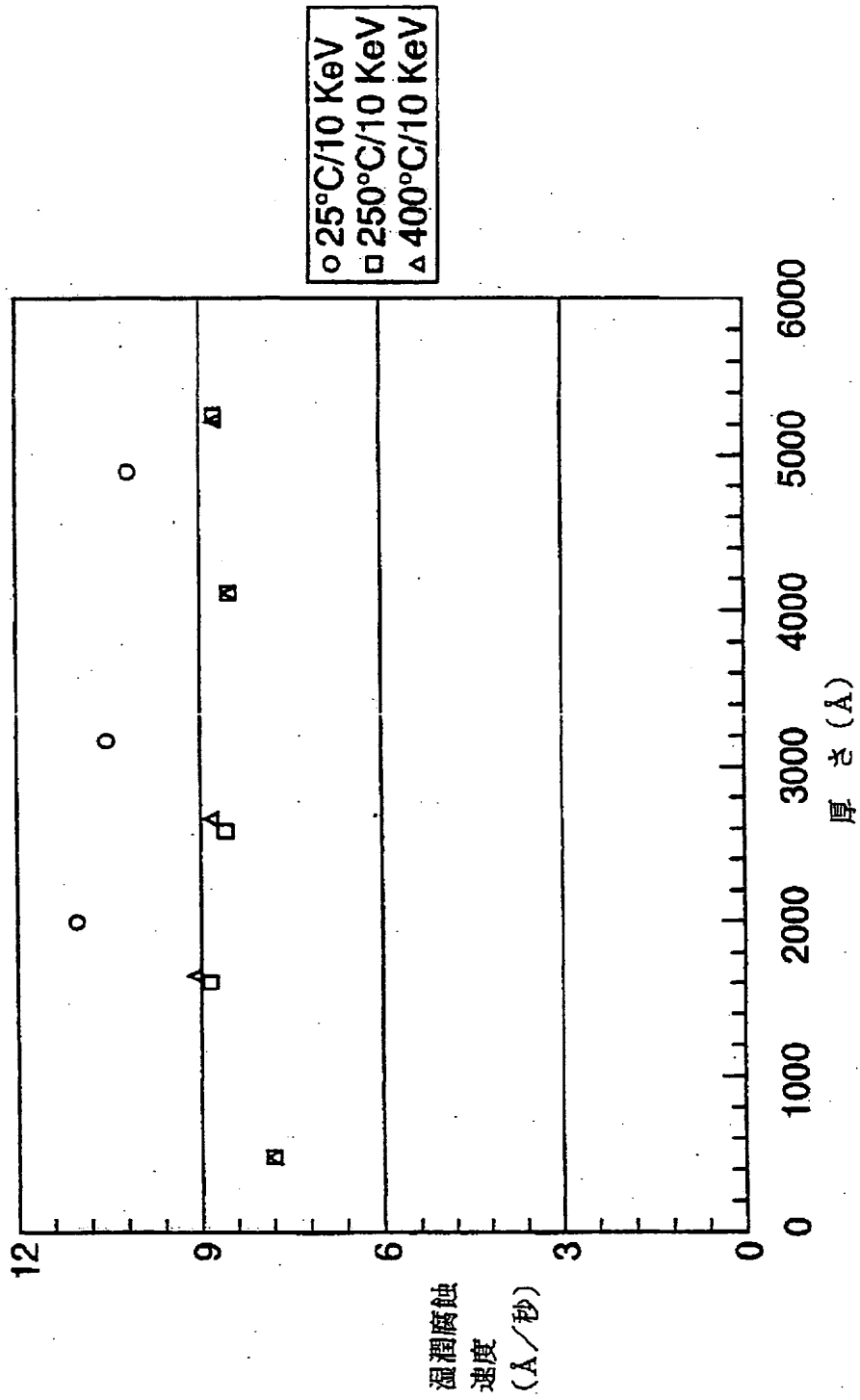
【図 4】

FIG. 4 膜収縮率  $\nu$  s 電子ビームエネルギー

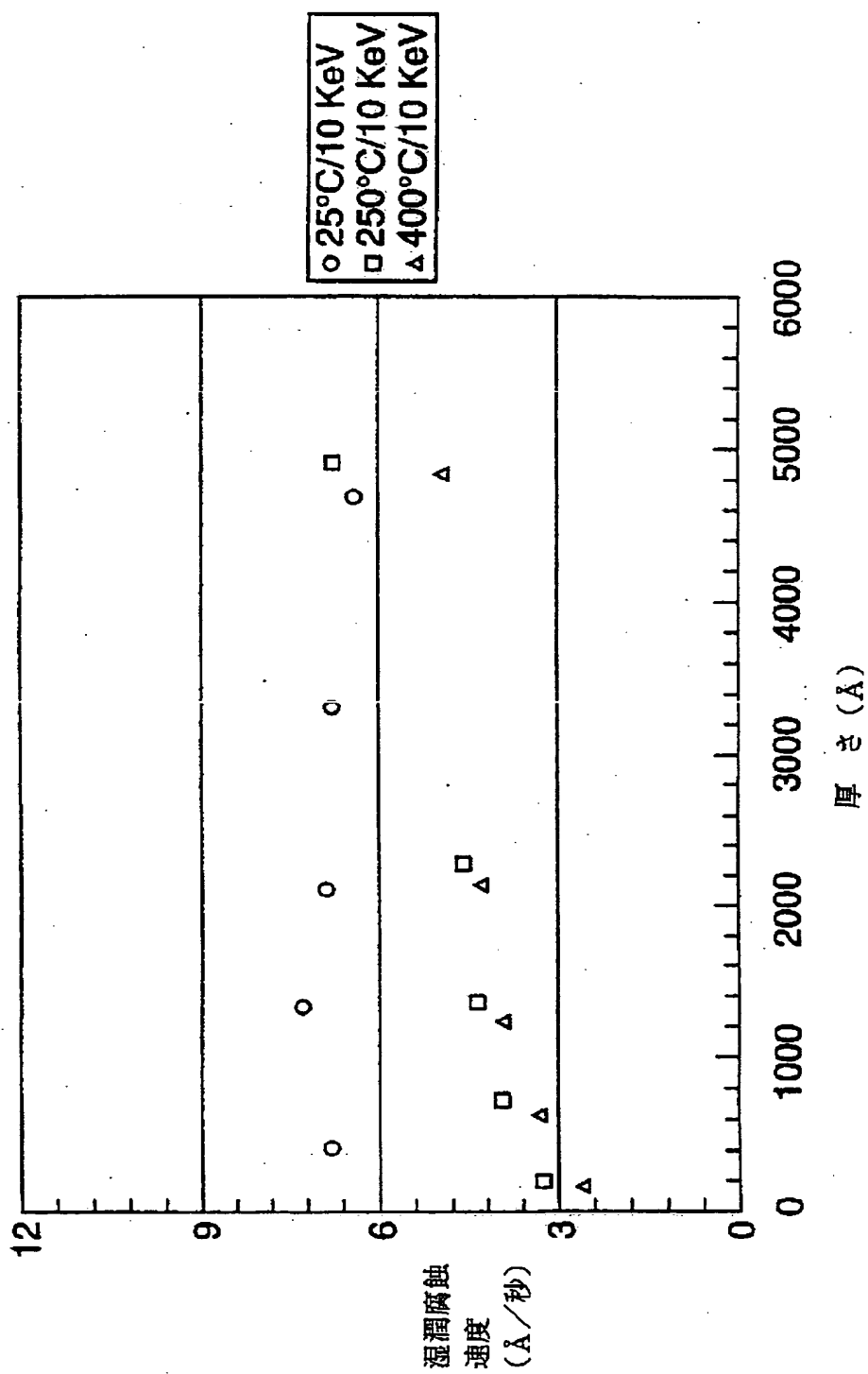
【図5】

FIG. 5 湿潤腐蝕速度  $v$  s 電子ビーム線量

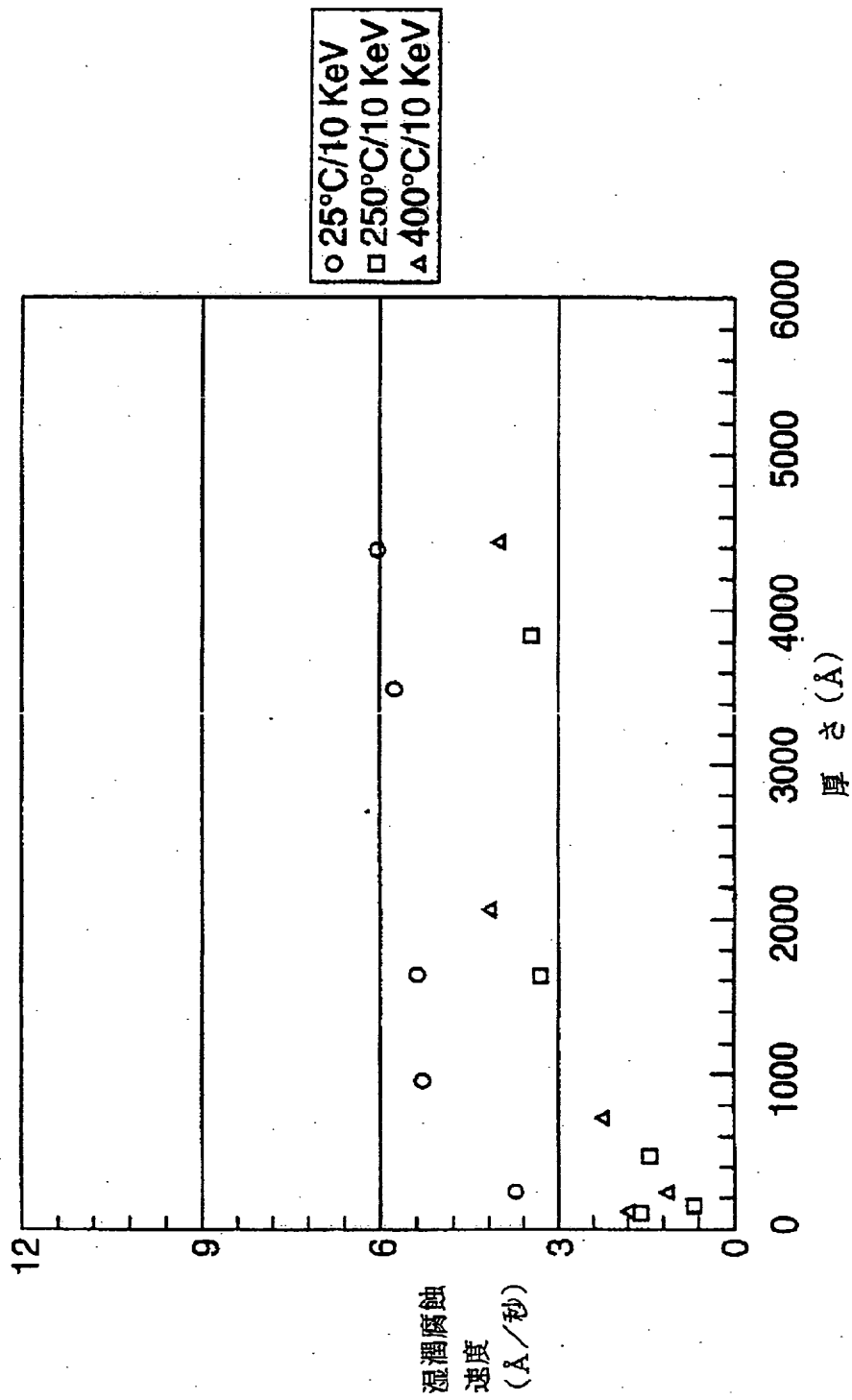
【図6】

FIG. 6(a)  $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量における湿潤腐蝕速度

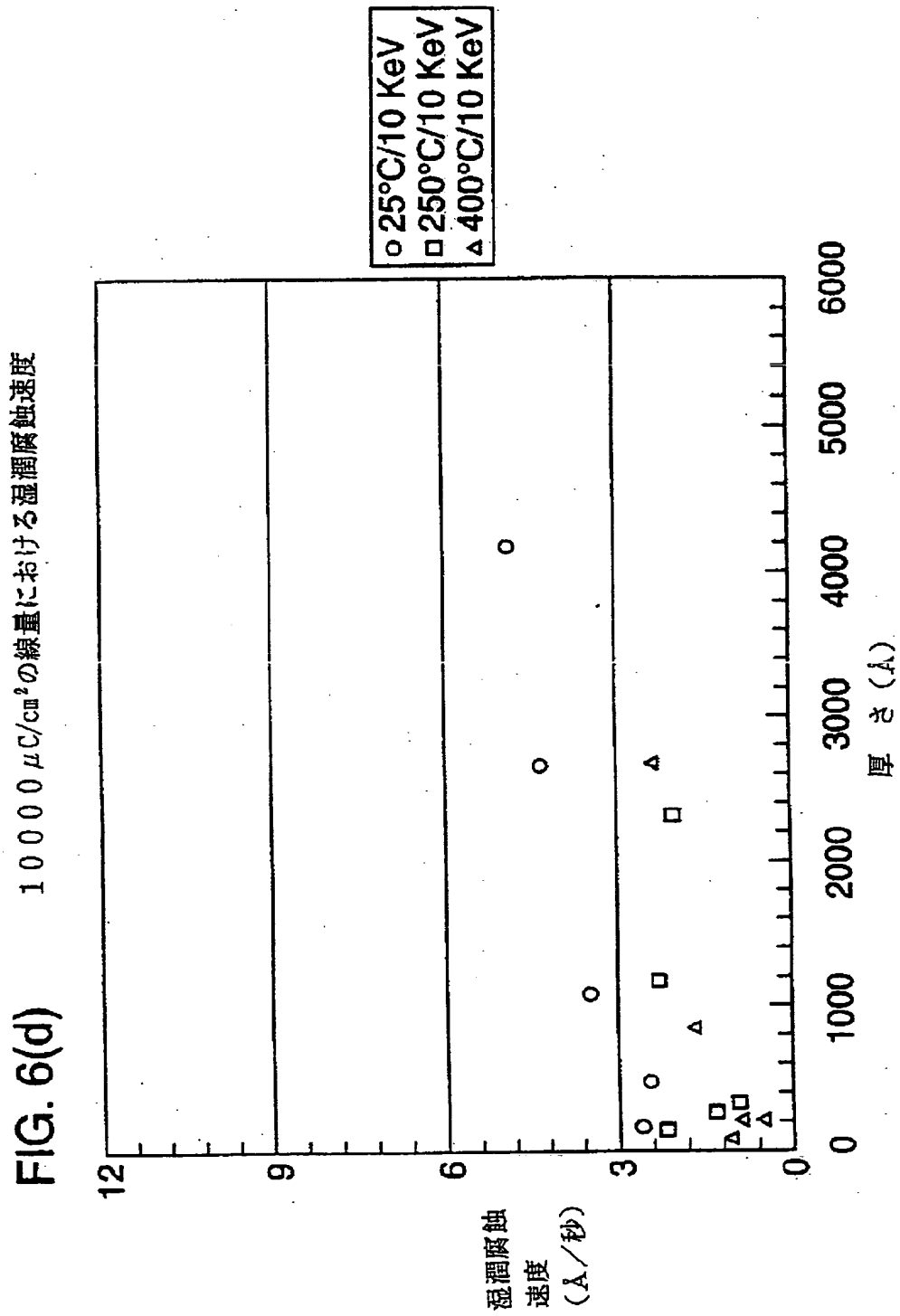
【図 6】

FIG. 6(b) 3000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の線量における湿潤腐蝕速度

【図6】

FIG. 6(c)  $5000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量における湿潤腐蝕速度

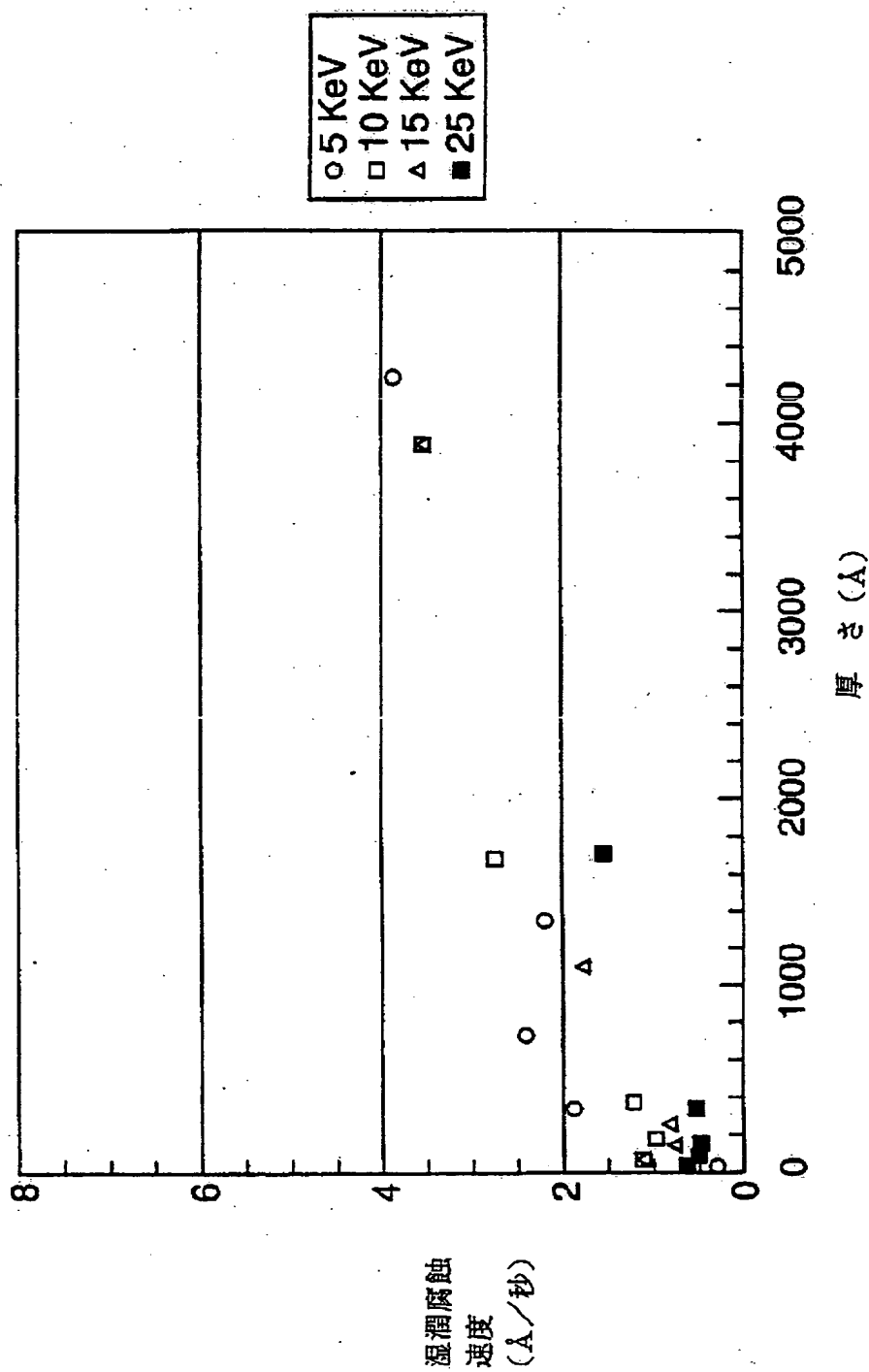
【図6】



【図7】

種々の電子エネルギーでの湿潤腐蝕速度  
(線量:  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; 温度:  $400^\circ\text{C}$ )

FIG. 7

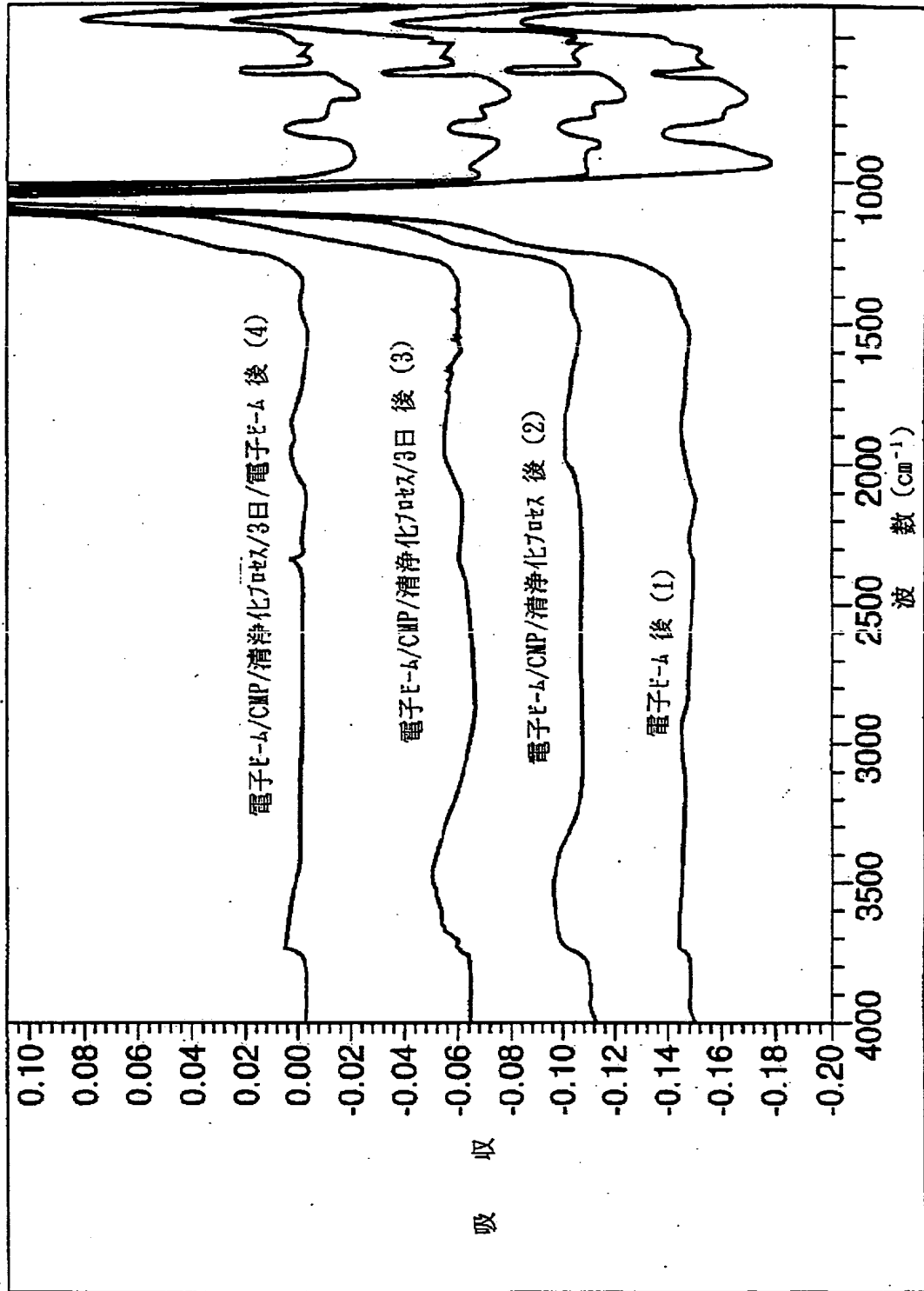




[図 8]

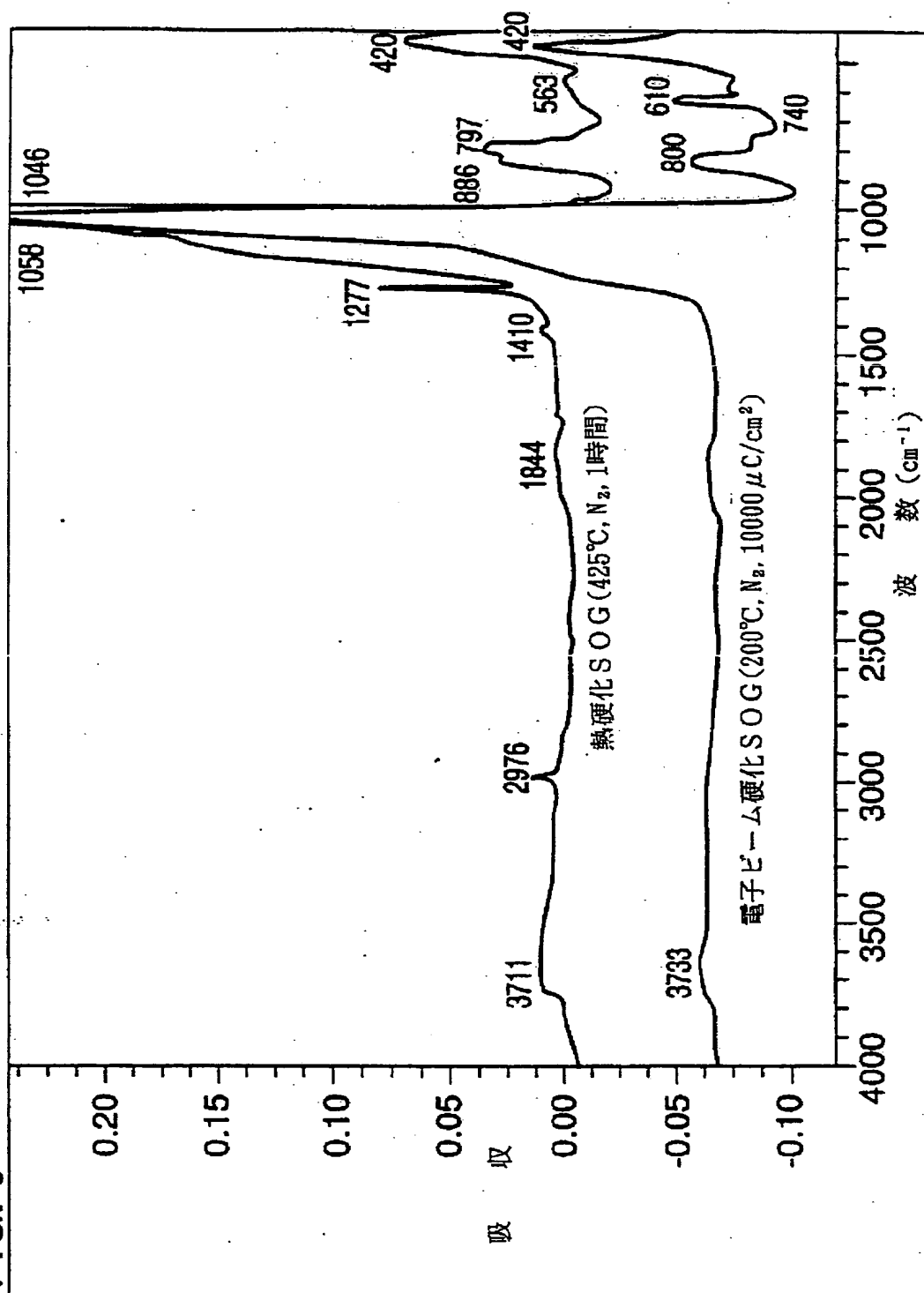
異なる加工段階における電子ビーム硬化SOGコーティングウェハのFTIRスペクトル  
 (線量:  $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 温度:  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ )

FIG. 8



【図9】

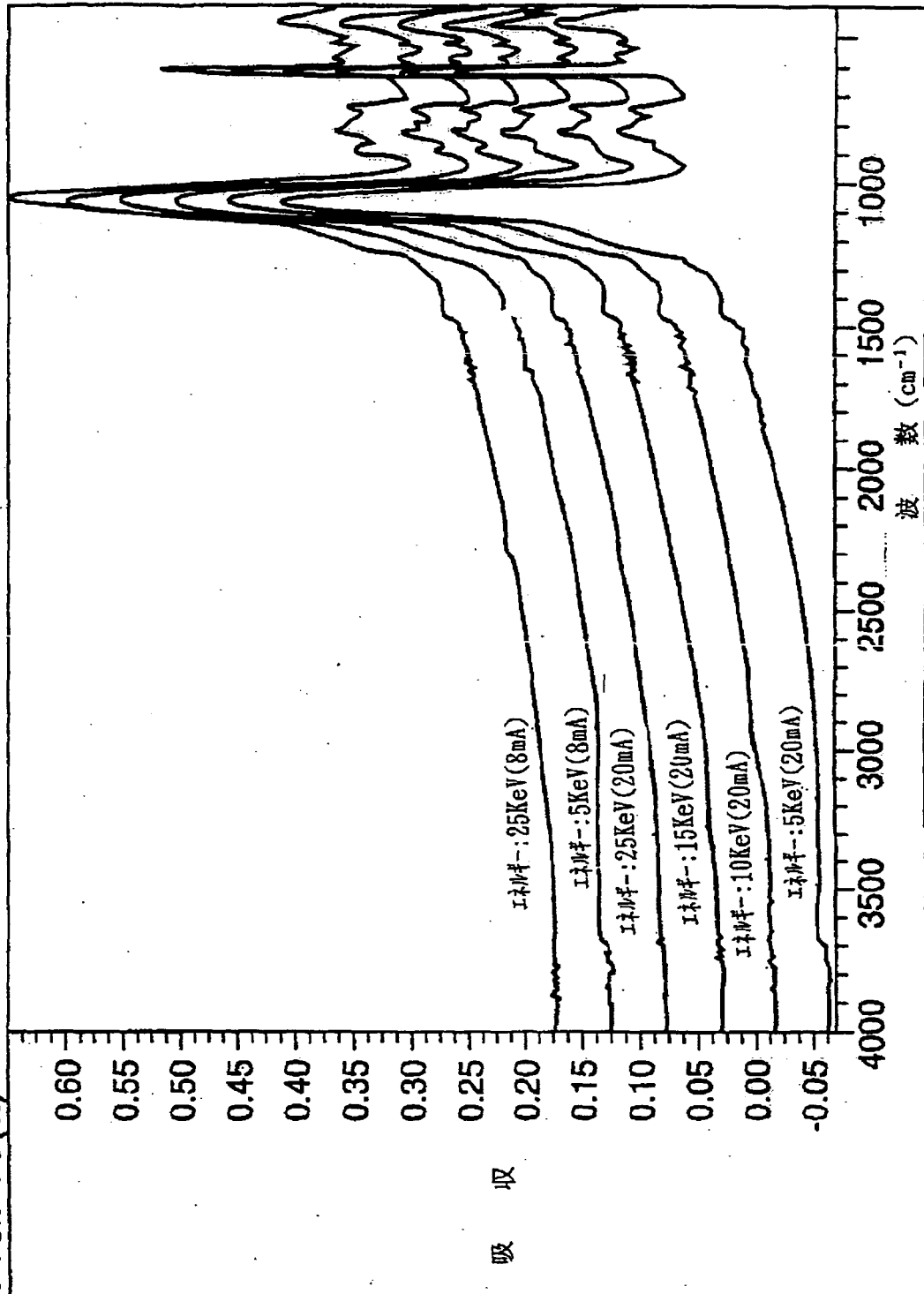
FIG. 9 FTIRスペクトル：周囲後硬化条件への暴露



【図10】

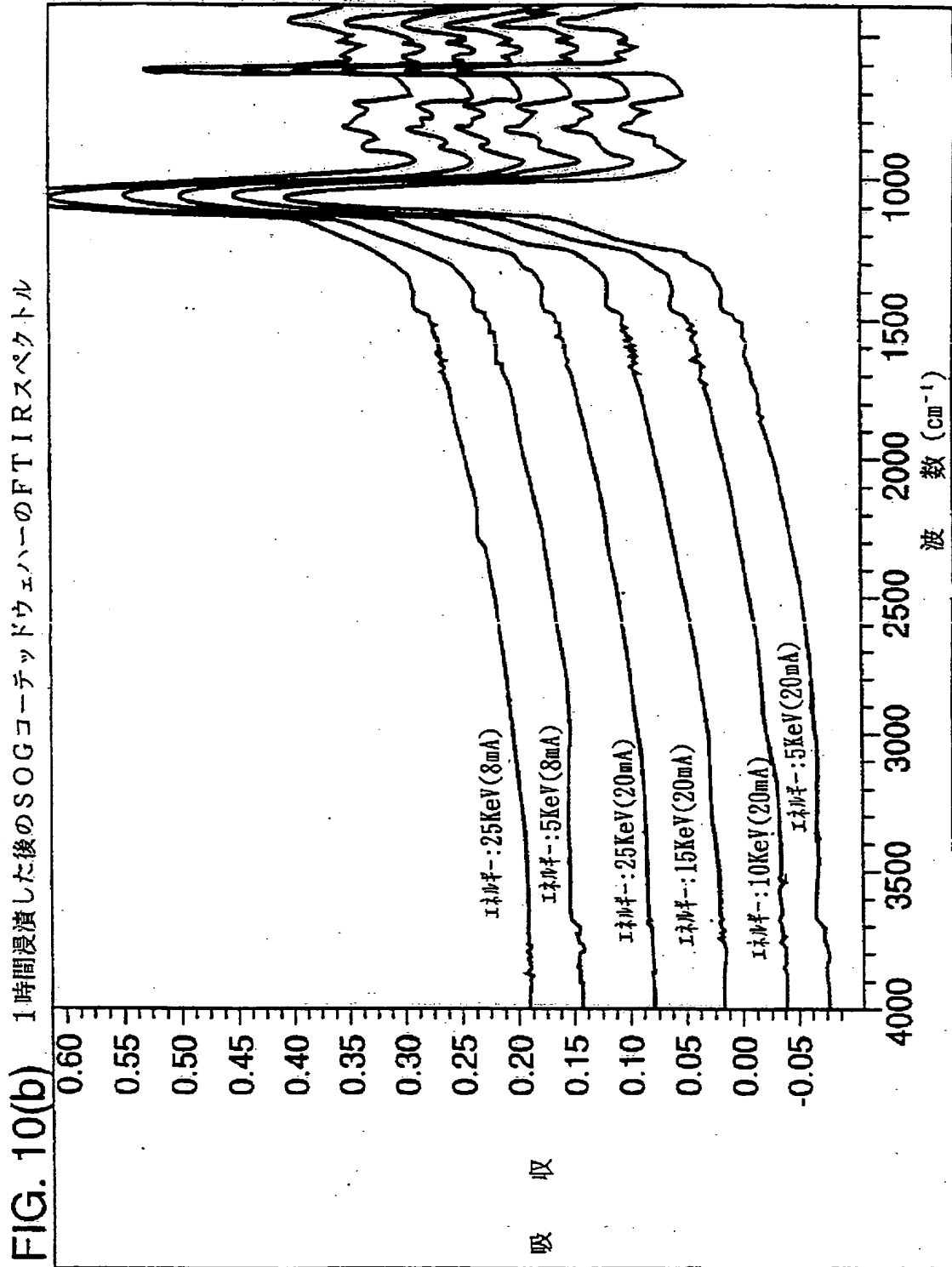
電子ビーム硬化後のSOGコーテッドウェハーの  
FTIRスペクトル ( $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $400^\circ\text{C}$ , Ar)

FIG. 10(a)



【図10】

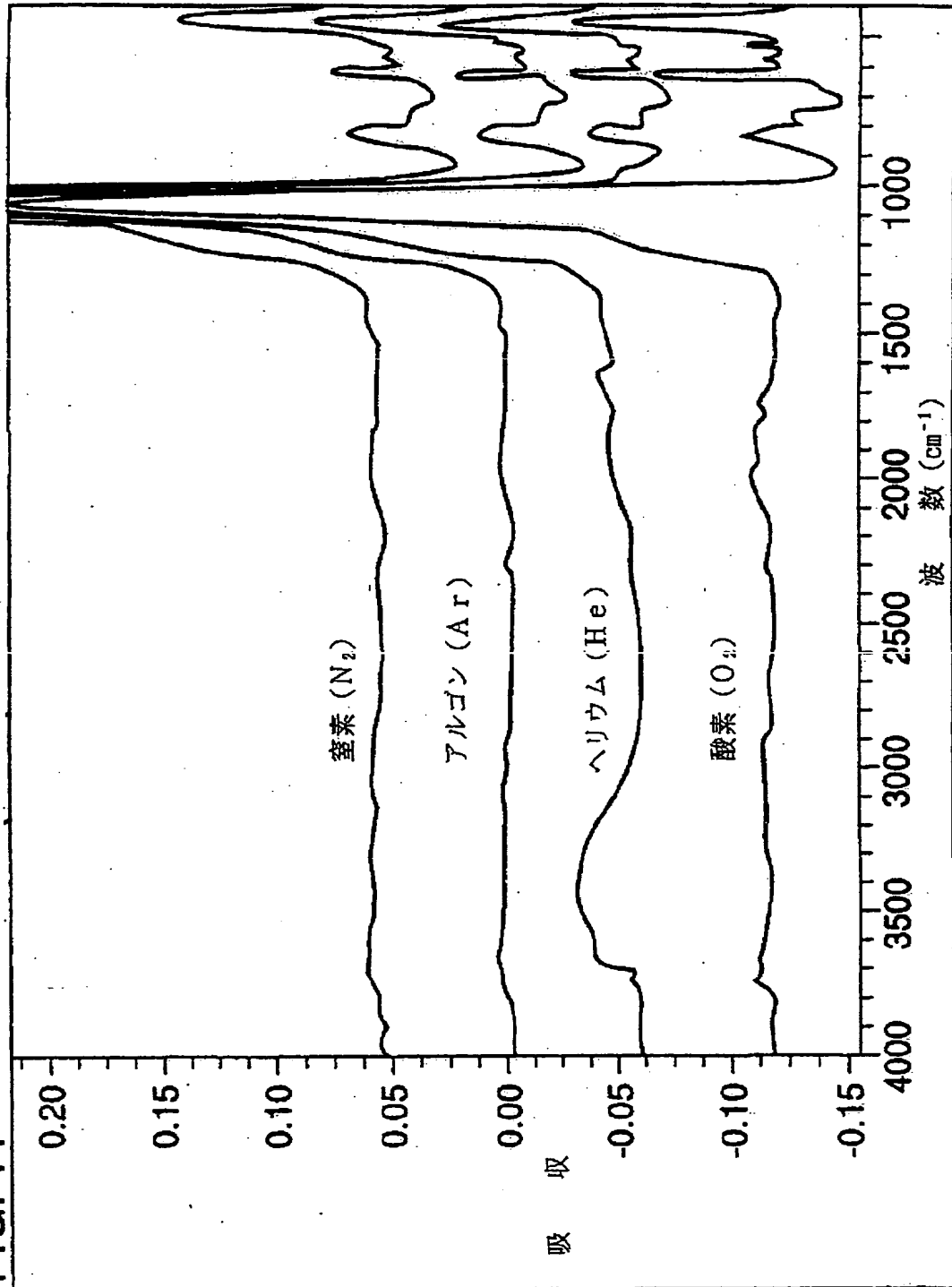
電子ビーム硬化 (10000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 400°C, Ar) 後に水中に  
1時間浸漬した後のSOGコーテッドウェハのFTIRスペクトル



【図11】

種々のガスの存在下で電子ビームで硬化させたSOGコーテッド  
ウェハ－ (10000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 200°C)

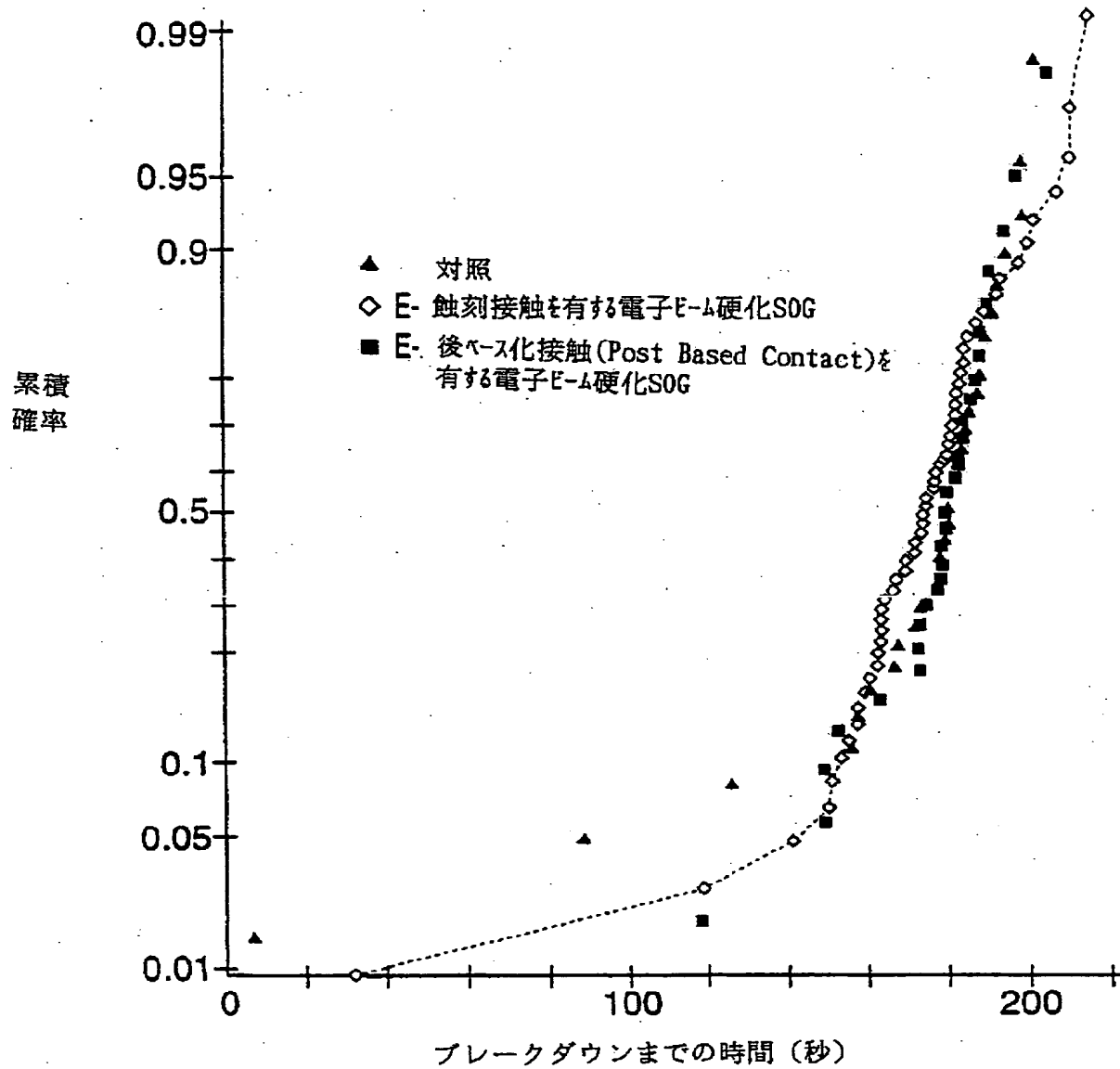
FIG. 11



【図12】

FIG. 12

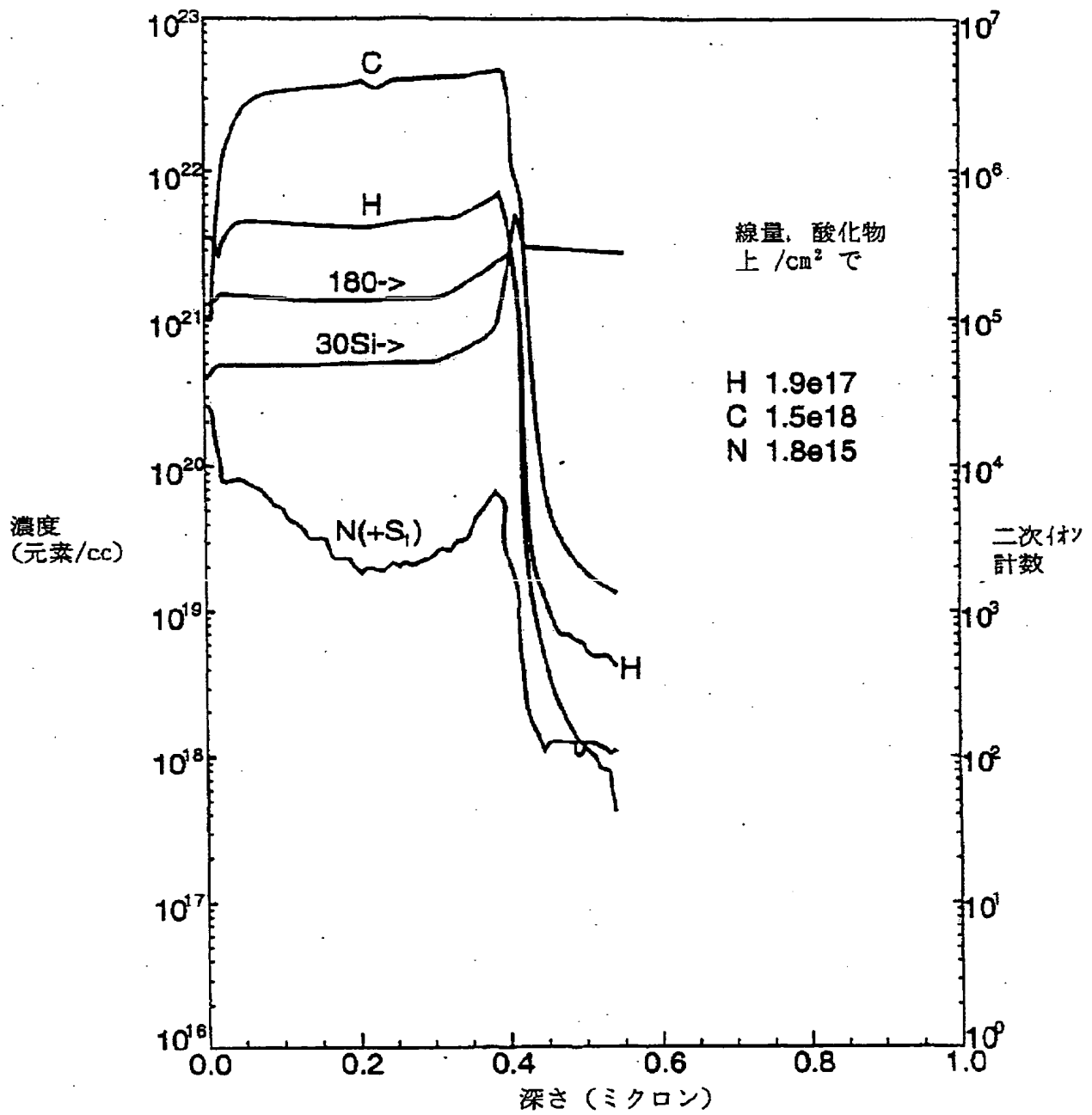
TEOS誘電体及び電子ビーム硬化SOGを  
有するゲート酸化物のQBD



【図 1 3】

FIG. 13

SIMSプロフィール分析



## 【手続補正書】

【提出日】 1 9 9 7 年 1 2 月 1 5 日

## 【補正内容】

## 請求の範囲

1. 支持体上に誘電性物質を硬化させる方法であって、
  - (a) 前記支持体の表面に誘電性物質を適用すること；及び
  - (b) 前記誘電性物質を、該誘電性物質を膜に硬化するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すことを含む方法。
2. 前記誘電性物質が、前記電子ビーム照射への暴露の前に、シロキサンを含んでなり、該シロキサンが、約 1 ～約 1 0 の炭素原子を有するアルキル基、約 4 ～約 1 0 の炭素原子を有する芳香族基、約 4 ～約 1 0 の炭素原子を有する脂肪族基、又はそれらの混合物を含む有機基を、前記シロキサンの全重量を基準として約 2 ～約 9 0 % 有する、請求項 1 の方法。
3. 化学蒸着物質でコートされた支持体をアニーリングする方法であって、
  - (a) 該支持体の表面に化学蒸着物質を適用すること；及び
  - (b) 該化学蒸着物質を、該化学蒸着物質を膜にアニーリングするのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝すことを含む方法。
4. 前記化学蒸着物質が、プラズマ促進テトラエチルオルトシリケート、シラン基剤酸化物、ボロソーホスホシリケートガラス、ホスホシリケートガラス、窒化物、無水物膜、オキシ窒化物、テトラエチルオルトシランからのボロホスホガラス、又はそれらの混合物を含んでなる、請求項 3 の方法。
5. 前記化学蒸着物質が、前記支持体に、テトラエチルオルトシリケートと酸素の混合物、又は酸素、シラン及び場合によりジボランの混合物、ホスフィン、及び亜酸化窒素を含んでなるガスの存在下で適用される、請求項 3 の方法。
6. 請求項 3 の膜の少なくとも 1 の層でコートされた支持体。
7. 請求項 6 の支持体を含有するマイクロエレクトロニック装置。
8. 支持体上に超薄膜酸化物又は窒化物を生長させる方法であって、該支持



体の表面を気体状態にある物質の存在下及び該物質をイオン化するのに十分な条件下で電子ビーム照射に曝して、該支持体の該表面上で酸化又は窒化反応を促進することを含む方法。

9. 前記支持体がガリウム砒素又はシリコンを含んでなる、請求項8の方法。

10. 前記物質が、酸素、アンモニア、窒素、亜酸化窒素、及びガスの形の反応生成物又はそれらの混合物、昇華した固体又は気化した液体を含んでなる、請求項8の方法。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/US 96/08678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01L21/316 H01L21/3105

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 222 792 (LEVER REGINALD F ET AL) 16 September 1980 see column 5, line 45 - column 6, line 21; example 1	1-3,6-8, 19
X	US,A,4 596 720 (KERYK JOHN R ET AL) 24 June 1986 see column 8, line 22-42; claims 12-14	1-3,6,7
A	EP,A,0 647 965 (DOW CORNING) 12 April 1995 see claims 1-10	1,3,4,6, 19
A	EP,A,0 334 051 (SHOWA DENKO KK) 27 September 1989 see claims 1-13	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 1996

Date of mailing of the international search report

25.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2220 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hamme], E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 96/08678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4222792	16-09-80	CA-A- 1142272	01-03-83
		EP-A- 0025129	18-03-81
		JP-C- 1216438	17-07-84
		JP-A- 56040261	16-04-81
		JP-B- 58051422	16-11-83
-----			
US-A-4596720	24-06-86	CA-A- 1283491	23-04-91
		DE-A- 3680625	05-09-91
		EP-A- 0217334	08-04-87
		JP-C- 1735579	17-02-93
		JP-B- 4017991	26-03-92
		JP-A- 62085062	20-04-87
-----			
EP-A-0647965	12-04-95	US-A- 5441765	15-08-95
		CA-A- 2117593	23-03-95
		JP-A- 7187640	25-07-95
		US-A- 5523163	04-06-96
-----			
EP-A-0334051	27-09-89	JP-A- 1215832	29-08-89
		JP-C- 1781976	13-08-93
		JP-B- 4070339	10-11-92
		DE-D- 68926359	05-06-96
		US-A- 5206092	27-04-93
-----			

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, S  
G

(72)発明者 キューチョイ, ドン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州95008,  
キャンペル, モンテズマ・ドライブ 2338